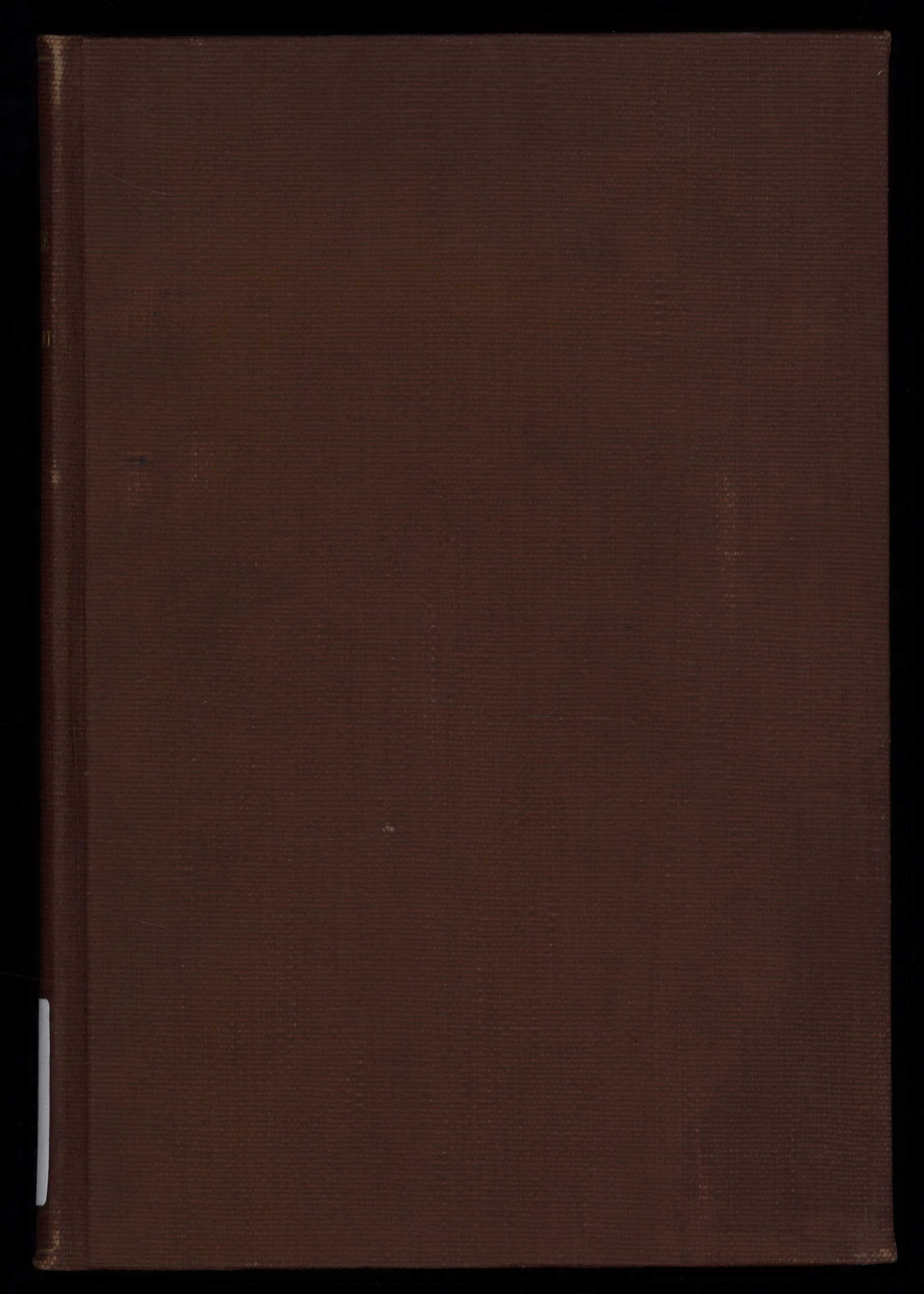
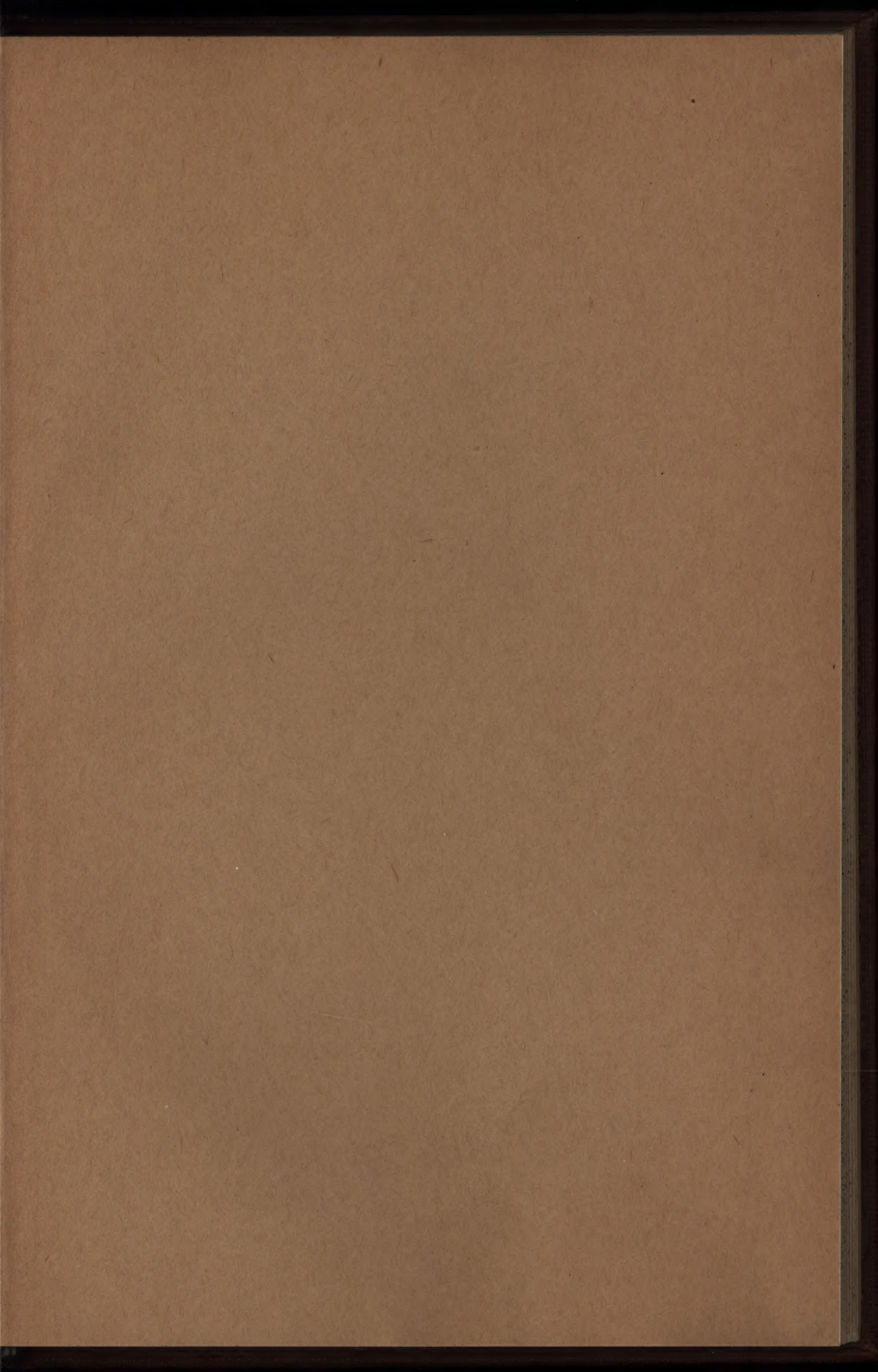
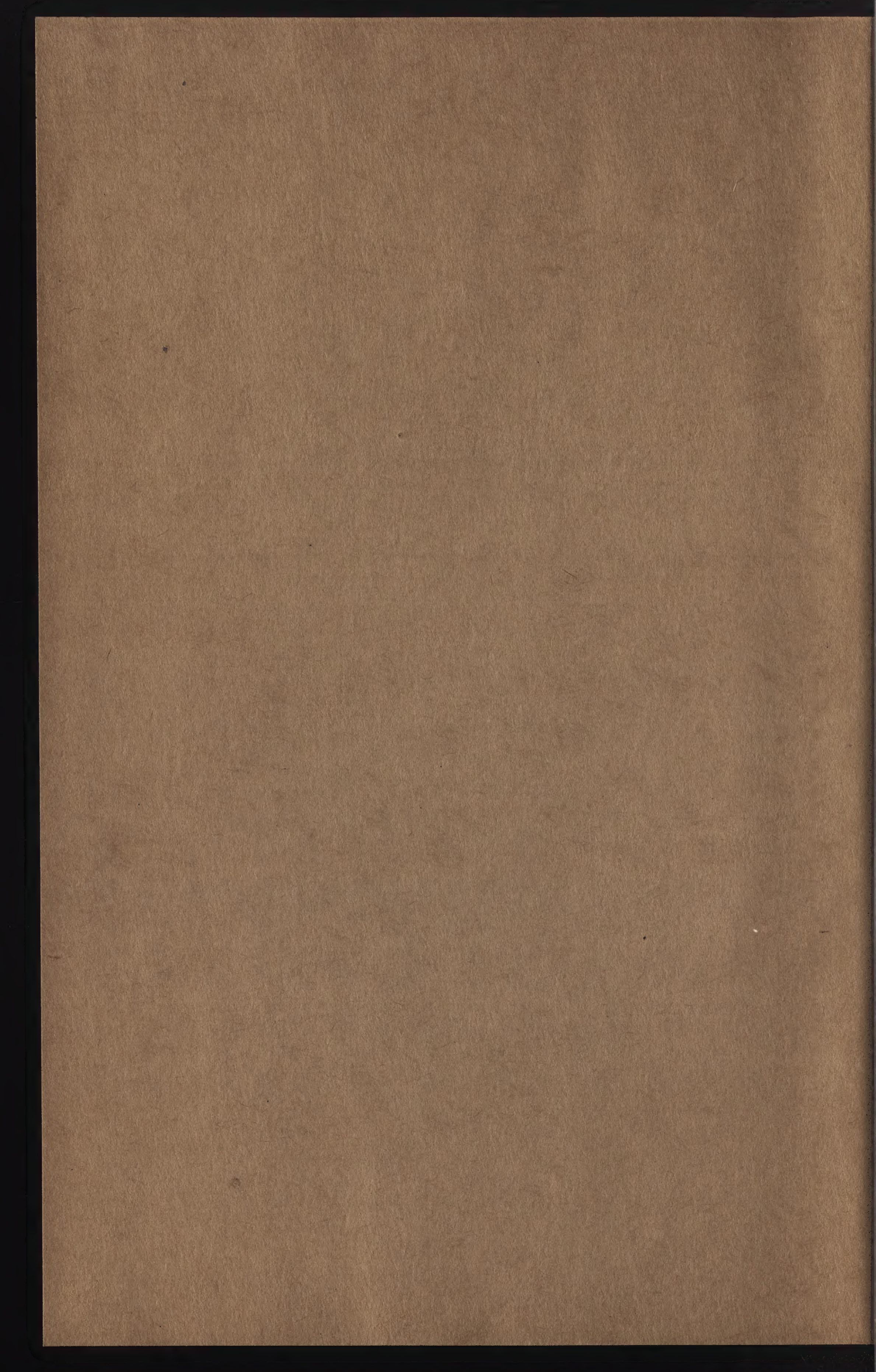
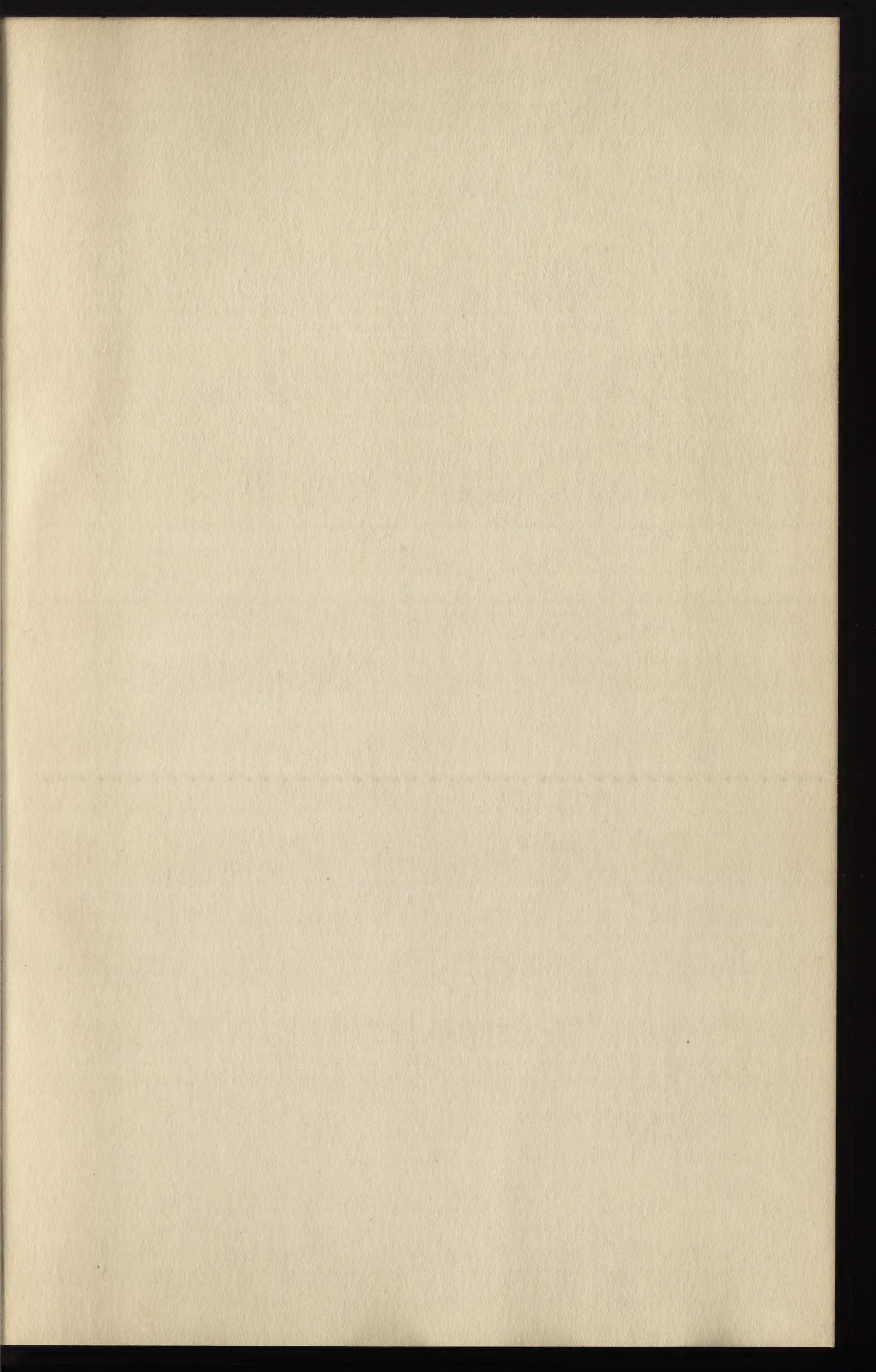
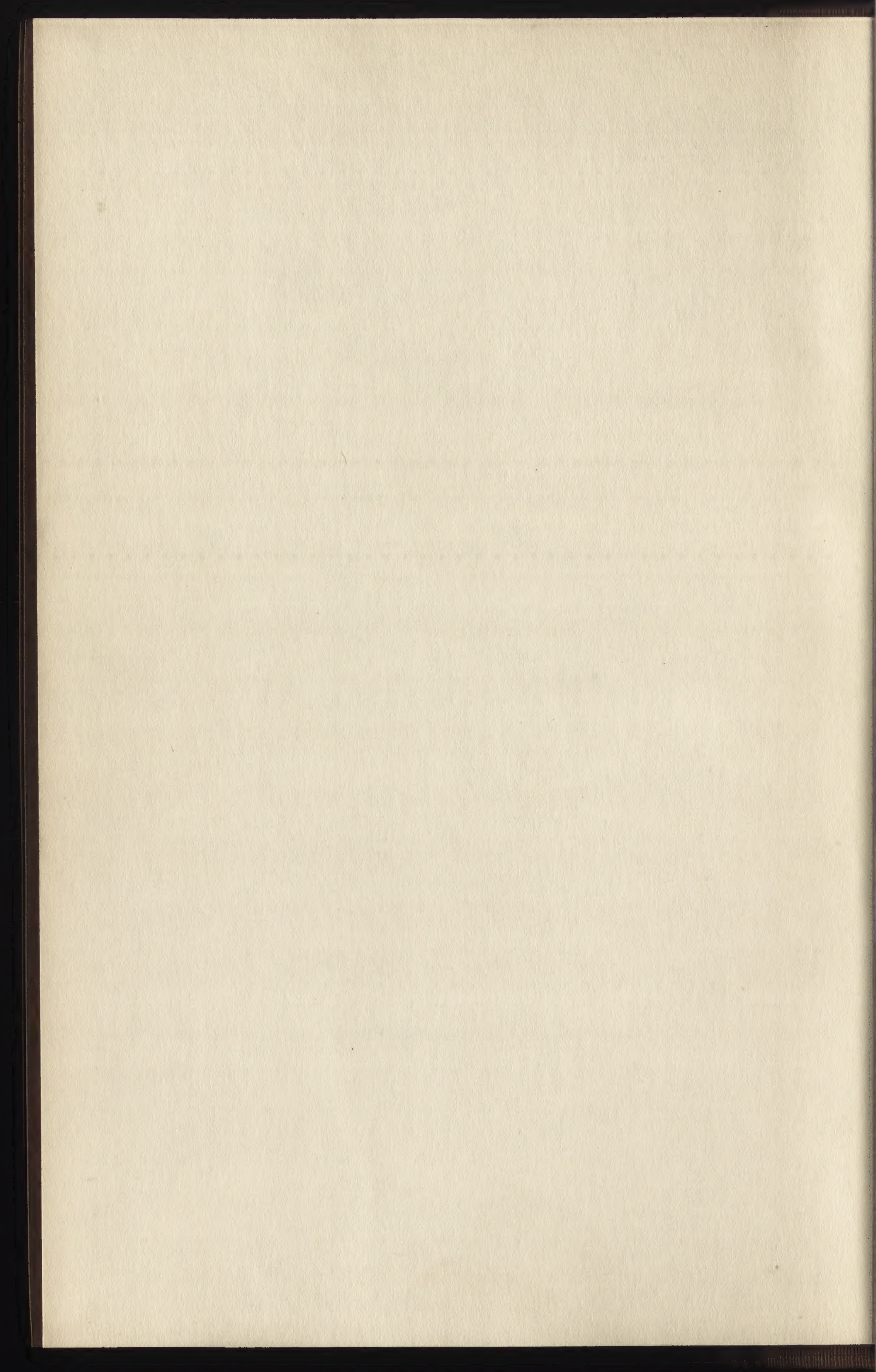










# Monographien

über

# angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Avigliana, Turin. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Halle a. S. — A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls N. Y. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. R. Hammerschmidt, techn. Direktor der Akkumulatorenwerke System Pollack, Frankfurt a. M. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — J. B. C. Kerschaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-R. A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Ges. zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New-York. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New-York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

**Viktor Engelhardt,**

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

## VIII. Band.

**Halle a. S.**

Verlag von Wilhelm Knapp.

1903.

# Hypochlorite

und

# elektrische Bleiche.

Technisch-konstruktiver Teil.

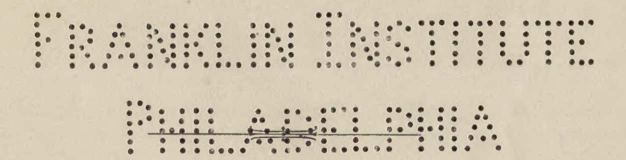
---

Von

**Viktor Engelhardt,**
Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.G., Wien.

---

**Mit 266 Figuren und 64 Tabellen im Text.**




**Halle a. S.**
Verlag von Wilhelm Knapp.
1903.

# Vorwort.

Der Gegenstand der vorliegenden Monographie ist ein typisches Beispiel für ein elektrochemisches Installationsverfahren. Dasselbe ist infolgedessen für viel weitere Kreise von Interesse als die eigentlichen elektrochemischen Fabrikationsverfahren. Der rein konstruktive Teil, sowie die historische Entwicklung der technischen Elektrolyse von Chloralkalien zum Zwecke der Darstellung von Bleichlösungen, endlich die Klarlegung der Patentliteratur ist in erster Linie für den Konstrukteur und den technischen Elektrochemiker, der sich mit dieser Gruppe von Verfahren beschäftigt, von grösserer Wichtigkeit, während der die Verfahren anwendende Industrielle, also der Bleicher von Textilwaren, der Papier- und Cellulosefabrikant sich in erster Linie mehr für den angewandten Teil interessiert, also nur für jene relativ wenigen Apparate und Verfahren, welche sich in der Praxis bewährt haben, die Anlage- und Betriebskosten derselben, für die Beschaffung und Vorbereitung des Rohmaterials, die Haltbarkeit der Apparate und ihrer einzelnen Bestandteile und die Untersuchung der gewonnenen Bleichlaugen.

Die Kenntnis der Theorie der Hypochloriterzeugung, sowie die analytische Untersuchung der gewonnenen Lösungen ist bei dem Fachmann als bekannt vorauszusetzen, würde also eine für diesen bestimmte Veröffentlichung nur unnötig beschweren. Andererseits ist eine kurz gefasste Zusammenstellung der theoretischen Anschauungen, sowie der analytischen Methoden dieses Gebietes dem Industriellen gewiss willkommen, während demselben eine Veröffentlichung, welche alle, auch die nie in Gebrauch gekommenen oder längst überholten Verfahren und Einrichtungen enthält, nur Verwirrung und eine schwerere Übersicht bringen würde.

Der Verfasser hat daher beschlossen, das Gebiet in zwei getrennte Teile zu scheiden, von welchen der erste, hier vorliegende Teil auf die *technische* und *konstruktive* Seite, sowie auf die Patentliteratur sein Hauptgewicht legt, während der zweite Teil vor allem den *Anwendungen*, also ökonomischen Gesichtspunkten, der

analytischen Untersuchung der Rohmaterialien und Endprodukte, sowie einer kurz gefassten theoretischen Erläuterung gewidmet sein soll. Dass durch diese Trennung einiges aus dem technisch-konstruktiven Teil in dem angewandten Teile auszugsweise zur Wiederholung kommen wird, erscheint wohl durch die Bestimmung für getrennte Interessentenkreise und gegenüber der durch die Teilung verringerten Anschaffungskosten gerechtfertigt.

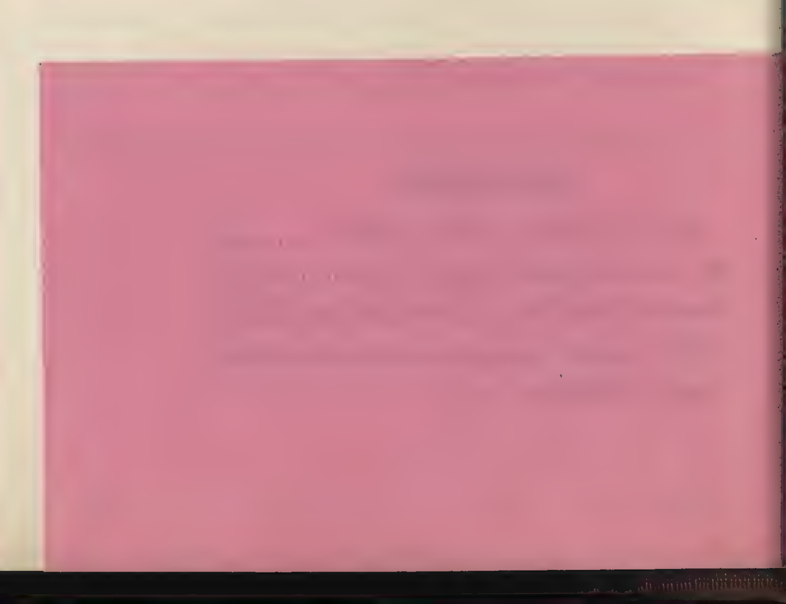
Dass der technisch-konstruktive Teil zuerst zur Veröffentlichung kommt, ist einerseits durch die Natur der Sache selbst, andererseits durch die Ziele der „Monographien", in erster Linie den engeren Fachgenossen ausführliche Nachschlagsbücher über einzelne Arbeitsgebiete zur Verfügung zu stellen, begründet.

# Inhalt.

nicht auf feste, transportfähige Bleichmittel und Alkalien v

## Berichtigung.

Auf S. 1 Satz 1 muß es heißen: „..., ob die Ziele derselben speziell auf die elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeiten oder auf diesem Gebiete verwandte Verfahrengruppen gerichtet sind.“



# Einleitung.

Die Behandlung und insbesondere die Abgrenzung der vorliegenden Monographie stösst insofern auf manche Schwierigkeiten, als man in erster Linie bei solchen Patenten und Verfahren, welche keine industrielle Anwendung gefunden haben, oft nicht leicht beurteilen kann, ob die Ziele derselben speziell auf die elektrolytische Herstellung von Flüssigkeiten oder auf Bleiche, diesem Gebiete verwandte Verfahrengruppen gerichtet sind. — Um diese Behauptung näher zu begründen, seien einige Beispiele angeführt:

Angrenzende Gebiete.

Wenn wir als elektrische Bleiche die elektrolytische Darstellung von Bleichmitteln im weitesten Sinne des Wortes bezeichnen würden, so fielen sämtliche Verfahren zur getrennten Darstellung von Alkalien und Chlor durch Elektrolyse der Chloralkalien in dieses Gebiet. — Es liegt dem Verfasser natürlich ferne, diese Folgerung so weit zu ziehen; Verfahren, die als Anodenprodukt Chlorgas liefern, dienen ja in weitaus den meisten Fällen nur als Zwischenstufe für die Chlorkalkbereitung, also für die Herstellung eines Bleichmittels, welches schon lange auf rein chemischem Wege erzeugt wird und sich, auch wenn es aus elektrolytisch gewonnenem Chlor dargestellt wird, in nichts von dem auf chemischem Wege erzeugten Produkte unterscheidet.

Wohl sind aber einzelne Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkali in Vorschlag gebracht worden, bei welchen die Produkte der Elektrolyse zwar getrennt dargestellt, jedoch nicht auf feste, transportfähige Bleichmittel und Alkalien verarbeitet werden, sondern entweder durch Vereinigung nach der Elektrolyse indirekt Hypochlorite geben oder direkt, entweder gleichzeitig oder abwechselnd, auf das Bleichgut einwirken gelassen werden. Solche Verfahren sind also wohl in den Bereich unserer Betrachtungen zu ziehen, jedoch nur dann, wenn sie offenkundig auf die elektrolytische Bleiche bzw. die Darstellung von Hypohalogeniten hinsteuern; denn dass man jedes elektrolytische Chlor- und Alkaliverfahren zur Darstellung solcher Bleichlösungen verwenden könnte, ist selbstverständlich. Es gehen also die Verfahren, welche den Gegenstand dieser Mono-

graphie bilden sollen, einerseits in die elektrolytischen Chlor- und Alkaliverfahren teilweise über.

Andererseits grenzen die Verfahren zur Darstellung der halogensauren Salze nahe an das zu besprechende Gebiet. Als Beispiel sei nur das Imhoffsche Verfahren zur Verminderung der Reduktion an der Kathode durch Zusatz von chromsauren Salzen angeführt, welches Verfahren sowohl für die Darstellung halogensaurer als unterhalogenigsaurer Salze Anwendung finden kann.

Ein drittes angrenzendes Gebiet bildet die elektrolytische Darstellung von Desinfektionslaugen. — Diese können, insofern unterhalogenigsaure Salze in Frage kommen, natürlich mit denselben Apparaten und nach gleichen Verfahren hergestellt werden, wie die Bleichlösungen, und wird sich der Unterschied wohl in erster Linie auf die geringere Konzentration der Salzlösung und auf die niedereren Gehalte an aktivem Halogen in den fertigen Lösungen beschränken. Solche Übergänge zwischen Bleichlösungen und Desinfektionslaugen finden sich mehrfach insbesondere bei den Hermiteschen Patenten.

Endlich finden wir in der Patentliteratur viele, sowohl in der Beschreibung, als in den Ansprüchen ganz allgemein gehaltene Patente auf unlösliche Elektroden der verschiedensten Form, die natürlich für alle möglichen Fälle dienen können, bei welchen unlösliche Elektroden anzuwenden sind, und bei welchen nur der halbwegs Eingeweihte beurteilen kann, ob dieselben speziell für die elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen in Vorschlag gebracht worden sind.

Bei der Besprechung der technischen Apparate und Verfahren werden wir also diesen Grenzgebieten die nötige Aufmerksamkeit schenken müssen, um einerseits nichts Fremdes einzubeziehen, andererseits nichts in unser Gebiet Gehöriges zu vernachlässigen.

Doch auch bei denjenigen Verfahren, welche wir also als „elektrische Bleiche“ im engeren Sinne bezeichnen könnten, ist die Anwendung und Darstellung des Bleichmittels eine verschiedene und können wir mehrere Gruppen unterscheiden. Dieselben wollen wir nachstehend systematisch ordnen und die gleiche Reihenfolge der Einteilung der vorliegenden Veröffentlichung zu Grunde legen.

Einteilung der Verfahren.

A. Die Elektrolyse des Halogensalzes wird in dem gleichen Gefässe durchgeführt, in welchem die Bleiche stattfinden soll. — Das aktive Halogen, respektive der Sauerstoff der bleichenden Verbindung wird sofort vom Bleichgut verbraucht. Solche Verfahren können wir also wohl am besten als **„direkte elektrische Bleiche“** bezeichnen.

B. Eine zweite Gruppe von Verfahren erzeugt das Bleichmittel in einem von der Bleichvorrichtung getrennten elektrolytischen Appa-

rate, die bleichende Verbindung wird also nicht sofort im Augenblicke der Bildung zu Oxydationsvorgängen am Bleichgute verwendet. Solche Verfahren wollen wir als **„indirekte elektrische Bleiche“** bezeichnen. Hier können wir drei Untergruppen unterscheiden:

a) Anion und Kation werden getrennt dem Elektrolyseur entnommen und getrennt, entweder gleichzeitig oder abwechselnd, dem Bleichgut zugeführt. Wir können z. B. in einem Diaphragmenapparate getrennt Chlorgas und Ätznatronlauge erzeugen und diese beiden Produkte gleichzeitig oder abwechselnd der im Bleichgefäss befindlichen vegetabilischen Faser zuführen. Solche Verfahren wollen wir also als „indirekte elektrische Bleiche ohne Hypohalogenitbildung“ bezeichnen.

b) Anion und Kation werden getrennt dem Elektrolyseur entnommen und durch Vermischen derselben das eigentliche Bleichmittel hergestellt. Wir haben es also hier mit einer ausserhalb des Elektrolyseurs verlegten Bildung von Hypohalogeniten zu tun und wollen diese Gruppe als „indirekte Bleiche mit äusserer Hypohalogenitbildung“ bezeichnen.

c) Anion uud Kation vereinigen sich im Elektrolyseur selbst zu dem unterhalogenigsauren Salz. Diese Gruppe umfasst die wichtigsten in die Praxis eingeführten Verfahren, bei welchen im Elektrolyseur eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron erzeugt wird. Wir haben es also hier mit der „indirekten elektrischen Bleiche mit innerer Hypohalogenitbildung“ zu tun.

C. Eine dritte Hauptgruppe können wir aus solchen Verfahren und Spezialanordnungen bilden, welche von dem konstruktiven Prinzip des Elektrolyseurs mehr oder weniger unabhängig sind und die wir als **„Hilfsverfahren“** bezeichnen wollen.

Wir können dieselben der Übersicht halber unterteilen in:

$\alpha$) Spezielle Elektrodenmaterialien und Elektrodenformen,

$\beta$) Chemische Zusätze,

$\gamma$) Temperaturunterschiede,

$\delta$) Mechanische Vorrichtungen (Mischung, Zirkulation, Druckunterschiede usw.),

$\varepsilon$) Diverse.

Endlich können wir in allen Gruppen und Unterabteilungen ad A. und B. Anordnungen mit monopolarer und bipolarer Schaltung unterscheiden und wollen wir diesen Unterschied auch bei der Gruppierung der Verfahren beibehalten.

---

## A. Direkte elektrische Bleiche.

Versuche, mit Anwendung des elektrischen Stromes zu bleichen, reichen bis in den Anfang des vorigen Jahrhunderts zurück. Schon 1820 bleichte Brand Kaliko zwischen zwei Platinplatten.[1]) Halbwegs ernst zu nehmende Verfahren dieser Gruppe tauchen zum erstenmal 1883 auf, in welchem Jahre an der Universität Glasgow rohe Leinwand durch Kochsalzlösung gezogen wurde, worauf man durch den nassen Stoff Strom schickte[2]) und auf diese Weise im Stoffe selbst die Erzeugung von unterchlorigsaurem Natron bewirken wollte. Man sprach schon von der Einführung des Verfahrens in mehreren englischen Fabriken, doch wurde später von der Sache nichts mehr gehört.

Speziell ist es Hermite, welcher als der Pionier der elektrischen Bleiche angesehen werden muss, und der durch eine lange Reihe von Jahren sich mit rastlosem Eifer diesem Probleme widmete, ohne dass der schliessliche Erfolg ein derartiger gewesen wäre, wie ihn vielleicht die Hingabe dieses Erfinders verdient hätte.

### 1. Monopolare Anordnungen.

Verfahren Hermite D. R. P. 30790 (1883.)

Das älteste wichtigere Patent auf ein direktes elektrisches Bleichverfahren ist das D. R. P. 30790 Hermites vom 4. November 1883 auf eine „Neuerung in dem Bleichverfahren für Textilstoffe im allgemeinen und insbesondere für Papierzeug aus irgend welchen Stoffen“ [3].)

Patentanspruch.

Die Patentansprüche lauten:

„Das kombinierte Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen, darin bestehend, dass man:

1. in mit Kochsalzlösung gefüllten Holzkufen *A* die als positive und negative Elektroden dienenden und durch poröse, ebenfalls mit Kochsalz gefüllten Zellen *B* getrennten Bleizylinder *D* und *C* aufstellt und

2. in die auf diese Weise gewonnene, durch Zusatz von Wasser und einer geringen Menge Salzsäure zubereitete Chlorbleilösung die zu bleichenden Textilstoffe über den aus Kohle oder Platin und Blei

---

1) Ahrens: Handbuch der Elektrochemie (1896) S. 267.

2) Der Elektrotechniker 1883. S. 382.

3) H. Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. S. 84. — Vogel-Rössing: Handbuch der Elektrochemie (1891) S. 227.

bestehenden und voneinander isolierten, positiven und negativen Elektroden eines elektrolytischen Zersetzungsgefässes einträgt, so dass vermittels eines durch die genannten Elektroden geleiteten Stromes die Chlorbleilösung zerlegt und die Textilstoffe durch das frei werdende Chlor gebleicht werden."

Beschreibung.

Der erste Prozess ist also eine elektrolytische Chlorbleidarstellung in einem Diaphragmenapparate unter Anwendung eines Alkalichlorides als Elektrolyten, so dass Alkalilauge im Kathodenraum entsteht.

Für diesen ersten Prozess sollte der in Fig. 1 dargestellte Apparat dienen:

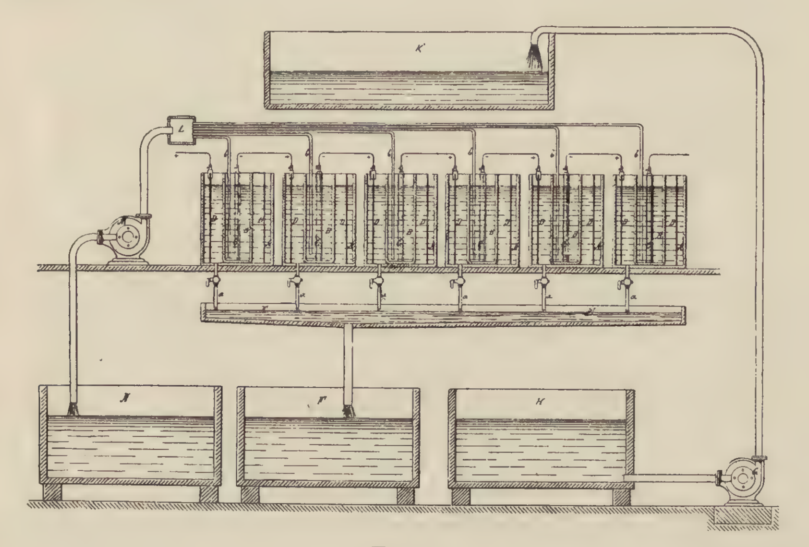
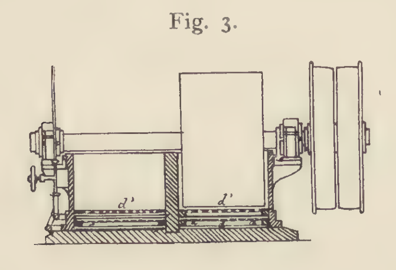


Fig. 1.

Die Wannen *A* aus Holz enthalten poröse Zellen *B*, in deren Mitte ein als Kathode geschalteter Bleizylinder *C* steht, ein zweiter Bleizylinder *D* bildet die Anode. Die Wannen werden mit Chlornatriumlösung gefüllt und zwar wird die Lösung aus dem Vorratsbassin *H* durch die Pumpe *G* in das obere Vorratsbassin *K* gehoben. Aus *K* wird die Lösung in die verschiedenen Wannen verteilt. Die elektrolytischen Zellen sind am Boden mit den Ablassrohren *a* versehen, welche alle in das Zwischengefäss *F* einmünden, in welchem sich die Chlorbleilösung ansammelt. Es entsteht also im Anodenraum Chlorblei, im Kathodenraum Ätznatron. Das letztere wird durch die Rohre *b* und mittels der Saugpumpe *M* in den geschlossenen Behälter *L* gesaugt und nach dem Reservoir *N* gebracht. — Die Alkalilauge sollte für die der Bleiche vorangehenden vorbereitenden Prozesse verwendet werden.

Die Chlorbleilösung sollte mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert und in dem als Elektrolyseur ausgebildeten, in Fig. 2 und 3 dargestellten Holländer zur Bleiche verwendet werden. Auf dem Boden des Holländers von gebräuchlicher Form wird eine Bleiplatte *a* gelegt, welche den ganzen Boden der Kufe bedeckt und durch die Kupferstangen *b* mit dem negativen Pole der Dynamo verbunden ist.

Fig. 3.



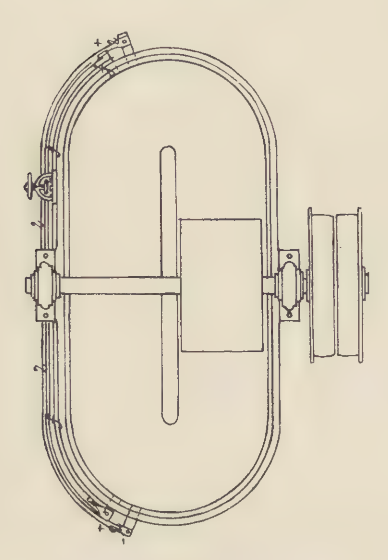


Fig. 2.

Über die Bleiplatte kommt ein Holzrahmen *c*, darüber ein Drahtnetz oder gelochte Tonplatten *d*, darüber die Anoden *e* aus Kohlenplatten oder Platinblechen, welche durch die Kupferstangen *f* mit dem positiven Pole der Maschine verbunden sind. Über die Anoden kommt wieder ein Holzrahmen und darüber ein Drahtnetz oder durchlochte Platten aus gebranntem Ton *d'*. Diese letzteren tragen das Bleichgut. In den Holländer wird nun die im ersten Apparate erzeugte Chlorbleilösung gefüllt. Das Blei wird metallisch an der Kathode niedergeschlagen, das Chlor von der Anode im Bleichgut verteilt und zur Bleiche verwendet. Die verstärkten Bleikathoden sollen dann im ersten Apparate wieder auf Chlorblei verarbeitet werden. An Stelle des Bleies als Anodenmetall bei der ersten und als Kathodenmaterial bei der zweiten Operation sollten auch andere Metalle, wie Zink, Eisen oder Zinn angewendet werden können.

Ausübung. Es ist nicht bekannt geworden, dass dieses Verfahren je in grösserem Maassstabe versucht worden wäre. Unserem heutigen, in elektrochemischer Beziehung technisch viel geschulteren Auge sind die Haupthindernisse für die Einführung eines derartigen Verfahrens auch sofort bemerkbar. Bei der Voroperation muss unvermeidlich in den porösen Zellen Bleioxydhydrat ausfallen, wodurch der Widerstand dieser Zellen sehr rasch steigen wird. Im Bleichholländer

könnte nur schwammiges Blei ausgefallen sein, die Folge davon wäre Kurzschlussgefahr und die Notwendigkeit des Einschmelzens des gefällten Bleies, um daraus wieder Anodenbleche walzen zu können. Die horizontale Anordnung der Elektroden bei der zweiten Operation wird Gaspolster an der Unterseite der Anode kaum vermeiden lassen. Hierzu käme noch die Notwendigkeit, das Bleichgut peinlichst von der anhängenden Bleichloridlösung durch Waschen befreien zu müssen, womit wertlose Abfalllaugen mit entsprechenden Bleiverlusten verbunden sind. Selbstverständlich ganz undurchführbar wäre die als Alternative vorgeschlagene Verwendung von Drahtnetzen im Elektrolisier-Holländer, welche Netze sich ja bei entsprechender Spannung bipolar schalten und bald zerfallen würden.

Verfahren Hermite D. R. P. 32103 (1884).

Dass dem Erfinder die obigen Bedenken teilweise selbst aufgestiegen sind, erkennt man aus seinem kurz darauf genommenen Zusatzpatente D. R. P. 32103 vom 17. Mai 1884 auf „Apparate zu der unter Nr. 30790 patentierten Neuerung in dem Bleichverfahren für Textilstoffe im allgemeinen und insbesondere für Papierzeug aus irgend welchen Stoffen“ [1]).

Patentanspruch.

Der Anspruch dieses Zusatzpatentes lautet:

„1. Als Ersatz für die unter Nr. 1 des Anspruches des Hauptpatentes angeführte Einrichtung ein Apparat, bei welchem in dem die Seesalzlösung enthaltenden Behälter die die positive Elektrode bildenden und unter sich leitend verbundenen Platten *D* zwischen Holzrahmen *B* hängen, deren Seitenflächen aus Pergamentpapier bestehen und in welche Rahmen die ebenfalls leitend verbundenen negativen Elektrodenplatten *c* eingeschoben sind.

2. Behufs Anwendung des unter Nr. 2 des Hauptpatentes angeführten allgemeinen Bleichprozesses auf das Bleichen von Papierzeug im Holländer, bei welchem das Papierzeug durch gelochte Tonplatten *d'* isoliert über einer Platte *e* von Kohle oder Platin gelagert ist, welche wiederum durch die Tonplatten *d* und Holzrahmen *c* isoliert über einer den Boden des Holländers bedeckenden Bleiplatte *a* angebracht ist, so dass durch die Verbindung der Platten *e* und *a* mit den entsprechenden Polen einer elektrodynamischen Maschine Chlor frei wird.

3. Behufs gleichzeitiger Ausführung des aus zwei aufeinanderfolgenden Operationen kombinierten Verfahren des Hauptpatentes ein

1) Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. S. 85. — Vogel-Rössing: Handbuch der Elektrochemie (1891) S. 230. — Siehe auch: Öst. Ung. Privileg. 34/2056 vom 22. Nov. 1884.

Apparat, bestehend aus einer äusseren, Seesalzlösung enthaltenden Bleichkufe *A*, auf deren Boden die Bleiplatte *b* als negative Elektrode angebracht ist, in Verbindung mit der unten durch Pergamentpapier hermetisch abgeschlossenen, die zu bleichenden Textilstoffe in alkalischem oder gesäuertem Wasser, sowie die positive Kohlenelektrode *C* enthaltende innere Kufe *B*.

4. Bei dem im Anspruch des Hauptpatentes zur Entwicklung des Chlors aus der Chlormetalllösung angeführten Apparat der Ersatz der positiven Elektroden durch karbonisiertes Gewebe.

5. Die Anwendung von vegetabilischem Pergament als Ersatz für die unter Nr. 1 des Anspruches des Hauptpatentes angeführten porösen Zellen."

Beschreibung.

Den bezüglich des Hauptpatentes ausgesprochenen Bedenken will also Hermite in diesem Zusatzpatente durch verschiedene Änderungen abhelfen.

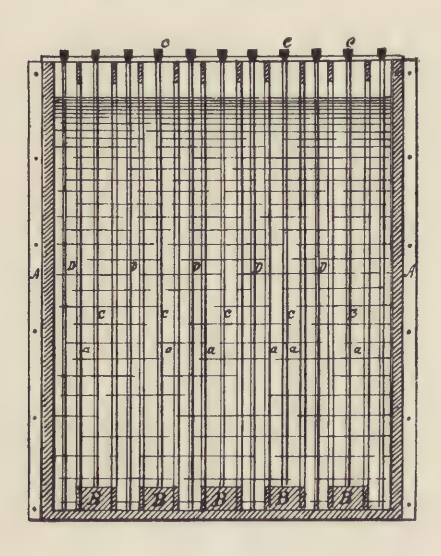


Fig. 4.

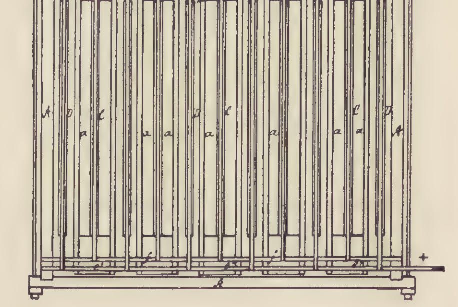


Fig. 5.

Zunächst wird die vorbereitende Operation der Herstellung von Bleichloridlösung in Diaphragmenapparaten vorgenommen, welche mit Pergamentblättern versehen sind; dadurch ist wohl die Ausscheidung von Bleioxydhydrat bezw. der innere Widerstand der Zelle vermindert worden.

Die Anordnung der von Hermite benutzten Diaphragmenapparate ist aus den Figuren 4, 5 und 6 ersichtlich, von welchen Fig. 4 einen

Vertikalschnitt durch den Apparat, Fig. 5 eine Draufsicht und Fig. 6 eine perspektivische Ansicht einer einzelnen Zelle darstellt.

In einem aus Holz, Metall oder Mauerwerk bestehenden Behälter von 2 m Tiefe, 140 cm Breite und 150 cm Länge sind Rahmen *B* von Holz oder Metall nebeneinander aufgestellt, deren beide Seitenflächen aus vegetabilischem Pergament *a* von verschiedener Dicke gebildet sind. An die Schenkel der Rahmen *B* sind dünnere Rahmen *bb* angeschraubt oder auf irgend eine andere Weise befestigt, welche zum Festhalten der Pergamentpapierbogen dienen. Der in Fig. 6 perspektivisch dargestellte Rahmen *B* hat im Innern Nuten, in welchen die Elektrodenplatte *c* leicht verschiebbar ist. Diese Rahmen mit beiderseitigen Diaphragmen werden zu fünf in den Behälter *A* aufgestellt und enthalten die parallel geschalteten Kathodenbleche. Die Anodenplatten werden zwischen die Zellen gestellt und ebenfalls parallel verbunden. Die Zellen sind mit entsprechenden Hähnen zum Ablassen der Bleichloridlösung versehen.

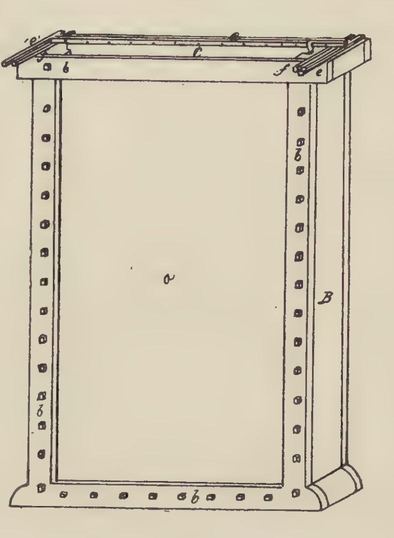


Fig. 6.

Was nun den eigentlichen Bleichprozess selbst anbelangt, so ist der speziell für die Bleiche von Papierstoffen dienende Apparat ganz gleich wie die in den Fig. 2 und 3 dargestellte Anordnung des Hauptpatentes, nur wird für den positiven Pol anstatt Kohlenplatten auch karbonisiertes Gewebe vorgeschlagen.

Für Textilstoffe enthält jedoch dieses Zusatzpatent einen abgeänderten Vorschlag Hermites. Der diesbezügliche Apparat ist in Fig. 7 dargestellt. Es macht sich Hermite in diesem Vorschlage bereits von der Anwendung der Chlorbleilösung unabhängig. Der Kasten *A* aus Holz, Metall oder Mauerwerk enthält Chlornatriumlösung und trägt am Boden die negative Elektrode *b*. Auf zwei Längsträgern am Boden dieses Kastens ruht ein inneres Gefäss mit offenem Boden,

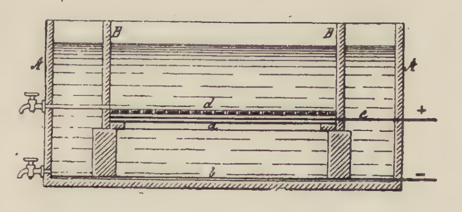


Fig. 7.

welches unten mit Pergamentpapier *a* überspannt ist. Über dem Pergament liegt die positive Elektrode *c* aus Kohle, karbonisiertem Gewebe oder sonstigem, dem Chlor widerstehenden Material. Über die Anode werden durchlochte Tonplatten und darüber das zu bleichende Material gelagert. Je nachdem man das innere Gefäss, welches das Bleichgut aufnimmt, mit Wasser oder verdünnter Alkalilauge füllt, wird mit Chlorwasser oder mit unterchlorigsaurem Alkali gebleicht.

Diesen Vorschlag hat dann Hermite noch in der Weise abgeändert, dass er in Fig. 8 in einem Diaphragmenapparate Kochsalz zerlegt und die freies Chlor enthaltende Kochsalzlösung vom Anodenraum kontinuierlich durch den Holländer zirkulieren lässt, während sich im Kathodenraum Alkalilauge bildet. Da bei der Bleiche aus

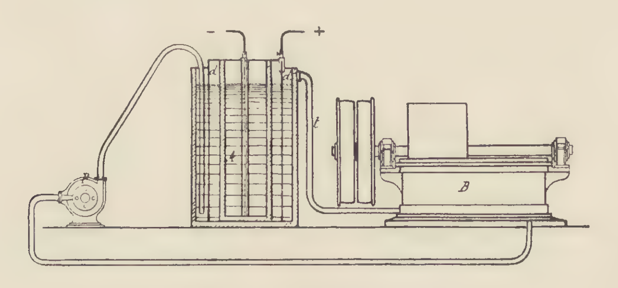



Fig. 8.

dem aktiven Chlor Salzsäure entsteht, so kommt aus dem Holländer eine schwachsaure Salzlösung in den Anodenraum, die wohl durch diffundierendes Alkali von der Kathode neutralisiert werden sollte.

**Ausübung.** In diesen beiden letzteren Vorschlägen Hermites, welche bereits die Anwendung der Bleichloridlösung fallen lassen, finden wir den Grundgedanken für viele Patente späterer Erfinder, nämlich einerseits die Anwendung von Diaphragmen bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen für Bleichzwecke und andererseits die kontinuierliche Anwendung der gleichen Salzlösung, so dass nur die vom Bleichgute mechanisch zurückgehaltene Salzmenge zu ersetzen wäre. Besonders letzterer Gedanke wurde die längste Zeit für allgemein durchführbar gehalten und brauchte es eine geraume Weile, bis man zur Einsicht kam, dass bei der Elektrolyse bereits gebrauchter Salzlösungen der Nutzeffekt immer schlechter wird, da das frei werdende Chlor zunächst zur vollständigen Oxydation der bei der vorhergehenden Anwendung in Lösung gegangenen, teilweise oxydierten Farbstoffe gebraucht wird, ehe neues aktives Halogen frei wird.

Auch die in dem besprochenen Zusatzpatente Hermites angeführten Vorschläge haben keine Anwendung gefunden.

Hermite geht in seinen weiteren Patenten auch von der direkten Bleiche ab und zur getrennten Darstellung des Bleichmittels über. Auch verlässt er vorübergehend die Anwendung von Chlornatrium als Elektrolyt. Er zieht Chlormagnesium vor, welches viel weniger organische Chlorverbindungen der Faser geben und nach der Bleiche quantitativ wiedergefunden werden soll. Auf diesen Gegenstand wollen wir jedoch später an passender Stelle zurückkommen.

Verfahren Kellner D.R.P. 46032 (1889) Beschreibung.

Wir finden jetzt mehrere Jahre keine auf die direkte Bleiche hinzielenden Vorschläge in der Literatur. Zu erwähnen wäre das D. R. P. 46032 Kellners vom Jahre 1889, obwohl dasselbe keinen eigentlichen Bleichprozess, sondern ein elektrolytisches Kochverfahren für Cellulose betrifft.[1]) Die rohen Pflanzenteile werden in geschlossenen Gefässen mit Metallchloridlösungen, besonders Chlornatrium erhitzt und gleichzeitig die Salzlösung elektrolytisch zerlegt. Es entsteht Chlor und Natronhydrat. Bei der Oxydation der inkrustierenden Substanzen des Holzes durch Chlor wird Salzsäure gebildet, welche mit dem Natronhydrat wieder zu Chlornatrium zusammentritt, so dass ein beständiger Kreislauf stattfindet. Der aufgeschlossene Zellstoff ist rein weiss und für die Papierfabrikation geeignet.

Ausübung.

Es ist dieses Verfahren, mit Ausnahme von grösseren Versuchen des Erfinders, nicht über das Laboratoriumsstadium hinausgekommen und ist es fraglich, ob ein derartiges elektrolytisches Aufschliessverfahren die heute schon einen hohen Grad der Vollkommenheit aufweisenden, billigen, rein chemischen Methoden, insbesondere die Kochung mit Calciumbisulfit verdrängen könnte. Jedenfalls arbeitet Kellner noch heute an diesem seinem Lieblingsgedanken und wäre er auch, als einer der ersten Fachleute im Cellulosefache und gleichzeitiger gewiegter praktischer Elektrochemiker, am ehesten berufen, eine derartige Aufgabe zu lösen. An einzelnen Literaturstellen wird die Priorität für diese „Elektro-Cellulose" für Naudin und Bidel (1883) beansprucht.[2])

Verfahren Kellner D.R.P. 57619 (1890).

Ein „direktes" elektrolytisches Bleichverfahren im wahrsten Sinne des Wortes beschreibt das D. R. P. 57619 Kellners vom 12. September 1890 auf „Neuerungen im Bleichen von Faserstoffen mit Elektrizität". — Denselben Gegenstand betreffen die Auslands-

1) Auszüge aus den Patentschriften 1889. S. 151. — Die chemische Industrie XII, S. 183. — Jacobsen, Repertorium 1889. I. S. 145. — Industrieblätter von Jacobsen 1889, S. 118.

2) La Lumière électrique XXXVII. (1890) S. 40.

patente: Österreich-Ungarn Nr. 40/3676 vom 10. Dezember 1890, Frankreich Nr. 204735 vom 1. April 1890, England Nr. 5054 vom 1. April 1890, Schweden Nr. 3112 vom 23. Juni 1890, Norwegen Nr. 2093 vom 24. Juni 1890 und Vereinigte Staaten Nr. 579236 vom 23. März 1897.[1])

Patent-anspruch.

Der Anspruch des deutschen Patentes lautet:

„1. Ein Verfahren zum Bleichen von Fasermaterial in verarbeitetem oder unverarbeitetem Zustande mit Hilfe der Elektrolyse, darin bestehend, dass man das Fasermaterial mit der Lösung eines Chlormetalles mit oder ohne Zusatz chlorbindender Stoffe, als Ätznatron, Soda, Kalk, Magnesia u. dgl., in entsprechend dicker Schicht zwischen zwei einander gegenüberstehenden Elektroden, mit oder ohne ein dazwischen geschaltetes Diaphragma, zum Zwecke der Einwirkung des Elektrolyten in Gegenwart des zu bleichenden Fasermateriales hindurchführt.

2. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren mehrere, hintereinander angeordnete Elektrodenpaare, bei welchen die Anode abwechselnd unten und oben steht.

3. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren die Herstellung der Elektroden in Form von Walzen, welche gleichzeitig die Materialschicht fortbewegen und den zerlegenden Strom durch dieselbe leiten.

4. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren die Herstellung der Elektroden in Form einer Walze und einer Mulde, wobei gleichzeitig der Behälter, in welchem die Bleichung vor sich geht, zwischen den Elektroden durch ein Diaphragma geteilt werden kann, so dass die zu bleichenden Faserstoffe lediglich mit dem in Freiheit gesetzten Chlor imprägniert werden.

5. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren das Hindurchführen der Materialschicht gleichzeitig mit einer Filzschicht oder das Hindurchführen zweier getrennter Materialschichten, so dass eine derselben sich mit dem Anion, die andere mit dem Kation imprägniert."

Beschreibung.

Die Hauptvorteile, welche Kellner bei dieser Anordnung im Auge hatte, waren die Erzielung einer möglichst niedrigen Betriebsspannung infolge der grossen Nähe der Elektroden und die Ersparnis an Chemikalien.

1) Papier-Zeitung 1890. S. 2676. — Jacobsen, Repertorium 1891. II. S. 121. — Industrieblätter von Jacobsen 1891. S. 407. — Fischer: Jahresbericht 1891. S. 1117. — Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. S. 89. — Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 162.

In den Fig. 9 und 10 ist eine Apparatenskizze im Aufriss und Grundriss wiedergegeben, bei welcher eine Filzschicht gleichzeitig

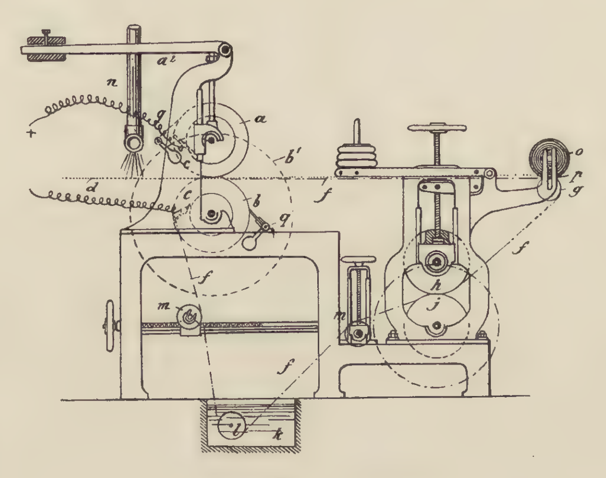


Fig. 9.

mit dem zu bleichenden Material zwischen den Elektroden hindurchgeführt wird.

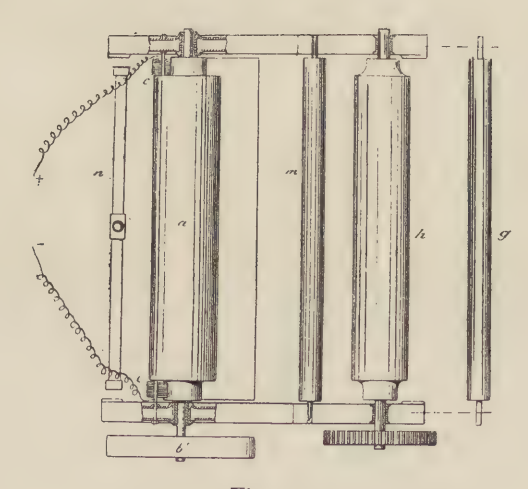


Fig. 10.

Die beiden zylindrischen Elektroden sind in einem geeigneten Gestell übereinander gelagert. — Die Welle der oberen Elektrode $a$ ruht in verschiebbaren Lagern $a^1$, auf welche belastete Hebel $a^2$ drücken. Die Welle der unteren Elektrode trägt die Antriebsvorrichtung $b^1$. Der Strom wird den Elektroden durch die Schleif-

bürsten *c* zugeführt. Als Elektrolyt wird Chlornatrium, als Anodenmaterial Kohle oder platiniertes Metall oder Porzellan, als Kathodenmetall Eisen vorgeschlagen. Das Bleichgut, z. B. ein Papierstoffdeckel *d*, gelangt beim Eintreten zwischen die Elektroden auf einen endlosen Filz *f*. Dieser läuft um die Elektrode *b* nach der Walze *g*, dann zwischen zwei Quetschwalzen *hj* und endlich um die in einem Reservoir angeordnete Walze *l* nach *b* zurück; *m m* sind Spannwalzen, *q* ist ein Schaber, welcher die Kathode rein hält.

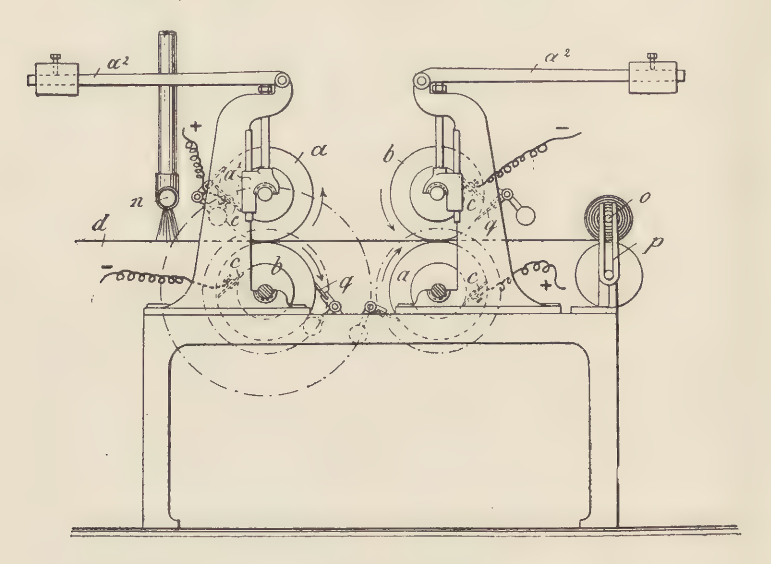


Fig. 11.

Das Bleichgut *d* wird durch *n* mit dem Elektrolyten bespritzt, ebenso tränkt sich der Filz *f* in dem Reservoir *k* mit dem Elektrolyten. Wenn nun Filz und Bleichgut durch die Walzen gehen, nimmt der erstere das Ätznatron, das zweite das Chlor auf. Auf der Spindel *o* wird das Bleichgut aufgerollt, diese bei einer bestimmten Dicke abgenommen, der Nachbleiche überlassen und hierauf ausgewaschen.

Die in *f* enthaltene Ätznatronlösung wird durch *hj* ausgepresst und für vorbereitende Operationen verwendet.

Führt man statt des Filzes eine zweite Bahn von Bleichgut durch, so tränkt sich diese mit Ätznatron und wenn dieselbe bei der nächsten Operation über die positive Walze geführt wird, entsteht unterchlorigsaures Natron im Gewebe.

Fig. 11 und 12 zeigen eine Anordnung mit mehreren Elektrodenpaaren, wobei die Anode *a* abwechselnd oben und unten an-

geordnet ist. Es werden auf diese Weise die Stoffbahnen abwechselnd auf jeder Seite mit beiden Elektroden in Berührung gebracht, so dass beiderseitig Hypochloritbildung auftritt.

Fig. 13 zeigt eine schematische Anordnung für die Bleiche von Gespinsten, Geweben oder hartgepresster Cellulose. Hier ist nur die eine Elektrode $\alpha$ als Walze ausgebildet, während $\beta$ eine muldenförmige Gestalt hat. Der Bleichholländer *B* ist durch ein Diaphragma *a* in zwei Hälften geteilt, so dass die Faserstoffe nur mit dem Chlor in Berührung kommen.

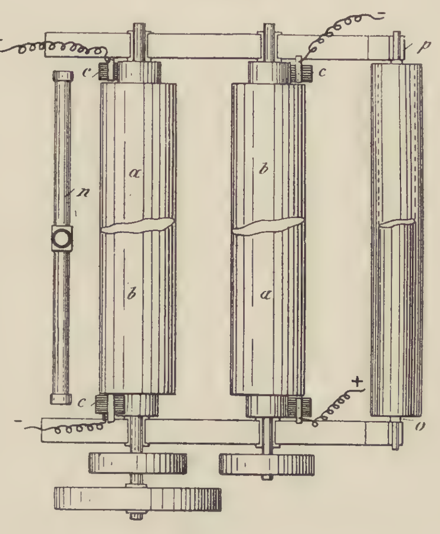


Fig. 12.

Fig. 14 zeigt eine Anordnung zum Bleichen von Fasermaterial von nicht zusammenhängender Form. Der gemauerte Behälter mit abschüssigem Boden enthält die Elektrodenwalzen *a* und *b* und die hölzerne Zuführungswalze *z*. Zwei Paternosterwerke führen einerseits frisches Bleichmaterial zu und heben andererseits bereits teilweise gebleichtes Material wieder in den Fülltrichter.

Ausübung.

Schoop erwähnt[1]) ein angeblich von Goppelsröder herrührendes Verfahren der Bleiche zwischen stromleitenden Walzen,

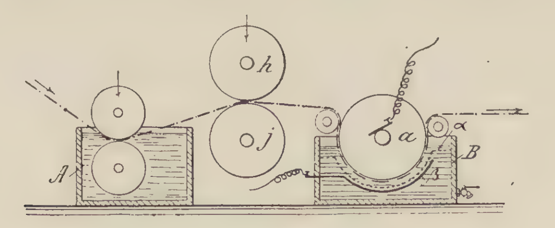


Fig. 13.

welches mit dem eben besprochenen Patente Kellners ganz identisch zu sein scheint. Dem Verfasser ist hierüber nichts bekannt und

1) Schoop: Elektrische Bleicherei (1900) S. 24. Vergleiche übrigens auch W. Mc A. Johnson: Bleaching on the Anode by electro-chemical action. Electrical World and Engineer, XXXVII. (1901) Nr. 19 S. 765.

dürfte wohl eine Verwechslung, entweder mit den Goppelsröderschen Ätzversuchen oder mit dem Kellnerschen Patente vorliegen.

Auch dieses Bleichverfahren Kellners hat bisher keine industrielle Anwendung gefunden. Die Hauptschwierigkeit dürfte in

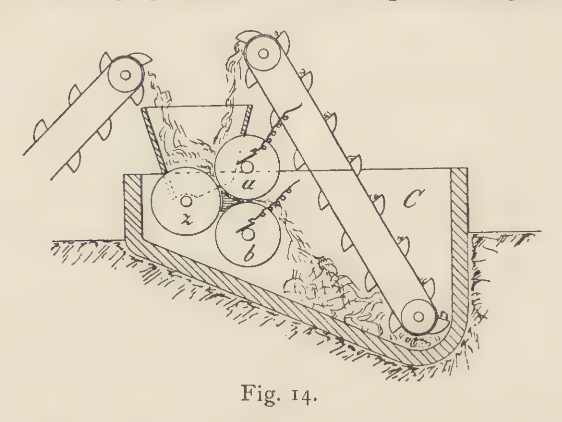



Fig. 14.

der Anodenfrage liegen. Platinierte Metall- oder Porzellanplatten erfordern, wenn der Platinüberzug nicht porös sein soll, eine so dicke Platinschicht, dass der Apparat unverhältnismässig kostspielig wird,

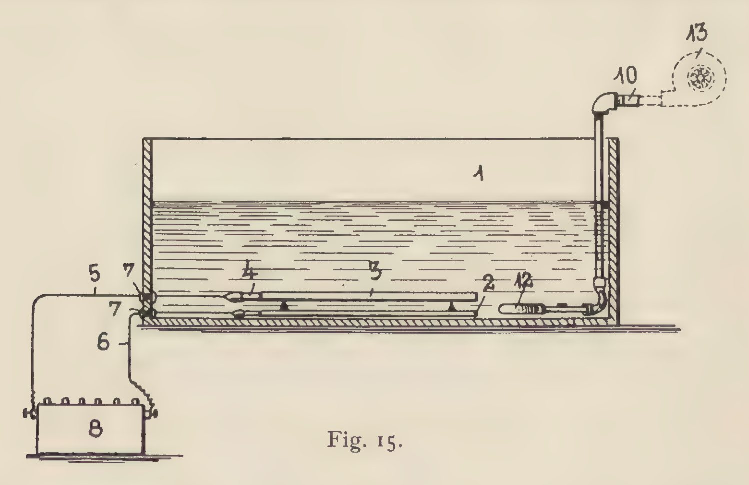



Fig. 15.

während Kohlenwalzen immer feine Teilchen an das Bleichgut abgeben werden.

Verfahren Montgomery Engl. Pat. 2329 (1892).

Montgomery bläst bei seinem, im englischen Patente Nr. 2329 vom 6. Februar 1892 beschriebenen Verfahren noch komprimierte Luft durch den Elektrolyten und das darin suspendierte Bleichgut.

Beschreibung.

In den mitfolgenden Figuren 15 bis 18 zeigt Fig. 15 einen senkrechten Schnitt durch das Zersetzungsgefäss, Fig. 16 das Detail

einer Elektrode, Fig. 17 eine geänderte Anordnung beider Elektroden und Fig. 18 die Einblasevorrichtung für die Pressluft.

In diesen Figuren bezeichnet *1* das für die Aufnahme des Elektrolyten und des Bleichgutes bestimmte Gefäss, *2* die positive Elektrode aus Platin, *3* die Kathode aus Kohle. Um beide Platinoberflächen auszunützen, wird, wie in Fig. 17 dargestellt, die Anode auch zwischen zwei perforierte Kathodenplatten eingesetzt. *4*, *5* und *6* sind die Kontaktlappen und Zuleitungen. Die Kathoden

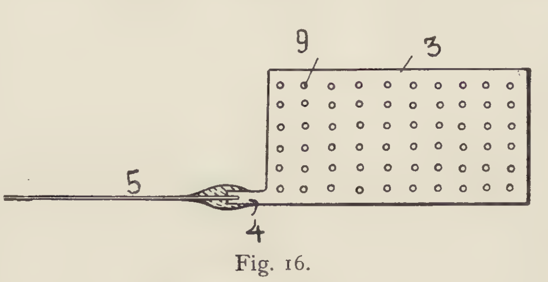


Fig. 16.

sind mit kleinen Bohrungen *9* versehen, *10* ist das Zuführungsrohr für die Pressluft, wird aus Glas oder Hartgummi hergestellt und endet in eine gelochte Rohrspirale *12* für den Luftaustritt. Die Pressluft wird durch das Gebläse *13* geliefert. *8* ist die Stromquelle. Die Spirale *12* kann auch, wie in Fig. 17 angedeutet, zwischen den Elektroden angeordnet werden. Wenn das Gefäss *1* mit Kochsalz und dem Bleichgut gefüllt und der Strom geschlossen wird, tritt Hypochlorit-

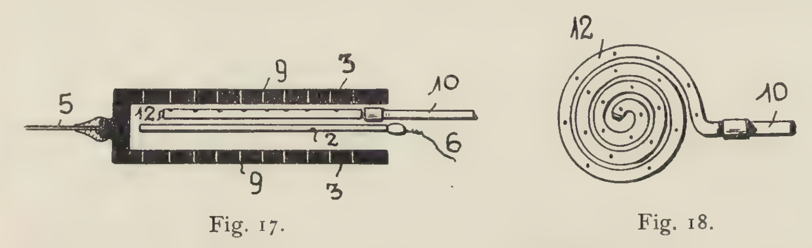


Fig. 17.

Fig. 18.

bildung ein (und nicht Ozon, wie der Erfinder behauptet). Durch die Einführung der Pressluft zwischen den Elektroden will Montgomery eine bessere Einwirkung durch stärkere Ozonbildung (?) bewirken. Das bessere Resultat wird wohl auf die günstigere Zirkulation sowohl des Bleichgutes als des Elektrolyten zurückzuführen sein.

Patentanspruch.

Die Ansprüche des englischen Patentes lauten[1]):

„1. Der hiermit beschriebene Bleichprozess, darin bestehend, dass vegetabilische Fasern oder ähnliches Material in Meerwasser

1) Siehe auch: Belgisches Patent 98357 vom 13. Dezember 1892 und französisches Patent 219298 vom 10. Februar 1892. Ferner: A. Minet Traité théorique et pratique d'Electrochimie (1900) S. 433.

oder einer ähnlichen Lösung der Einwirkung der Elektrolyse unterworfen werden.

2. Bei dem beschriebenen Bleichverfahren das Durchdrücken von atmosphärischer Luft durch den Elektrolyten, im wesentlichen wie beschrieben und zu dem genannten Zwecke.

3. Ein Bleichapparat, bestehend aus der Zusammenstellung eines, den Elektrolyten enthaltenden Behälters, mit darin angeordneten positiven und negativen Elektroden, welche an die Stromquelle angeschlossen sind, ferner einem Austritt für Pressluft und Luftzuführung zu dem Elektrolyten, im wesentlichen wie beschrieben.

4. Bei den beschriebenen Bleichapparaten die Anordnung der positiven Elektrode zwischen durchlochte Flügel der Kathode und eine derartige Anordnung des Gebläseaustrittes zwischen den Elektroden, dass die Luft das elektrische Feld durchstreicht, im wesentlichen wie beschrieben."

Verfahren Woolf U. S. A. P. 471454 (1892).

Das den gleichen Gegenstand betreffende U. S. A. P. 471454 vom 22. März 1892 lautet auf den Namen Woolfs.

Im wesentlichen haben wir es also bei dem Vorschlage Montgomerys nur mit der in Fig. 2 und 3 vorgeführten Anordnung Hermites zu tun, nur dass die Bewegung des Bleichgutes anstatt durch die Waschtrommel des Holländers, durch Pressluft bewirkt wird.

Ausübung.

Eine technische Anwendung scheint dieser Apparat nicht gefunden zu haben. Man findet zwar in der letzten Zeit Literaturangaben, dass ein Elektrolyseur Woolfscher Konstruktion in Nordamerika für Bleichzwecke mehrfach in Anwendung stehe[1]), doch scheinen sich diese Angaben auf ein indirektes Bleichverfahren mit spezieller Elektrodenkonstruktion zu beziehen, auf welches später zurückgekommen werden soll.

Verfahren Hargreaves & Bird Engl. Pat. 835 (1894).

Das englische Patent Nr. 835 ex 1894 von Hargreaves und Bird auf einen „Apparat zum Desinfizieren und Bleichen" betrifft eigentlich nur eine Ausführungsform des bekannten Chlor- und Alkaliverfahrens der gleichen Erfinder, bei welchem die Diaphragmen mit den Drahtnetzkathoden vereinigt sind. Dass man in derartigen Diaphragmenapparaten ein Gewebe durch die Anodenflüssigkeit fortbewegen und durch das freie Chlor bleichen kann, ist eigentlich selbstverständlich.

Beschreibung.

Die Fig. 19 und 20 zeigen das Schema einer solchen Anordnung. Die Flüssigkeiten werden im Zickzack geführt. *AA* bezeichnet die Elektrolytbehälter mit dem gemeinschaftlichen Deckel *B*. Die aus

---

1) The Electro-Chemist and Metallurgist I (1901) S. 4. L'Industrie électro-chimique II (1898) S. 8. ibid. III (1899) S. 108.

porösem Material mit äusserem Drahtgewebemantel bestehenden Wände *a* dienen als Diaphragmen und Kathoden. Als Anoden sind Kohlenplatten *b* so eingehängt, dass die Flüssigkeit in der durch Pfeile angegebenen Richtung fliessen muss. Fig. 20 zeigt ausserdem noch eine Vorrichtung *g* zum Hindurchziehen von Garn, Geweben u. dgl. durch den Apparat, während der Elektrolyse. Alle diese Vorrichtungen lassen sich in Behälter *B'* einsetzen, damit sie erwärmt oder abgekühlt werden können.[1])

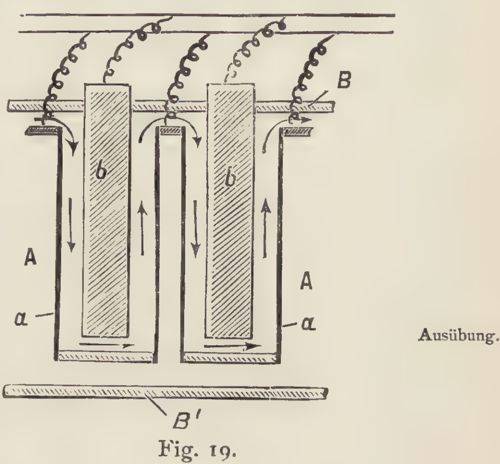


Fig. 19.

Ausübung.

Dass dieses Verfahren ebenfalls keine industrielle Anwendung gefunden hat, ist einleuchtend. Wenn man schon bei einem Diaphragmaverfahren den Anodenraum direkt für Bleichzwecke benutzen wollte, würde man wohl gewiss nicht zu dem Hargreaves-Birdschen Diaphragma greifen, bei welchem ja die Erfinder selbst nicht die Nebengewinnung von Ätznatron, sondern von Karbonat im Kathodenraume vorschlagen, während für den Bleicher die Ätzalkalien ja von viel grösserem Werte wären.

Verfahren Abom Norw. Pat. 3739 (1895).

J. W. Abom liess sich mit seinem norwegischen Patent Nr. 3739 vom Jahre 1895 und dem gleichlautenden schwedischen Patent Nr. 7130 vom 8. Febr. 1896 Hermitesche Anregungen wieder schützen. Er bringt Kohlenplatten als Anoden direkt im Bleichholländer an und trennt dieselben von dem Bleichgut durch gelochte Platten, deren Zwischenraum mit, gegen Chlorver-

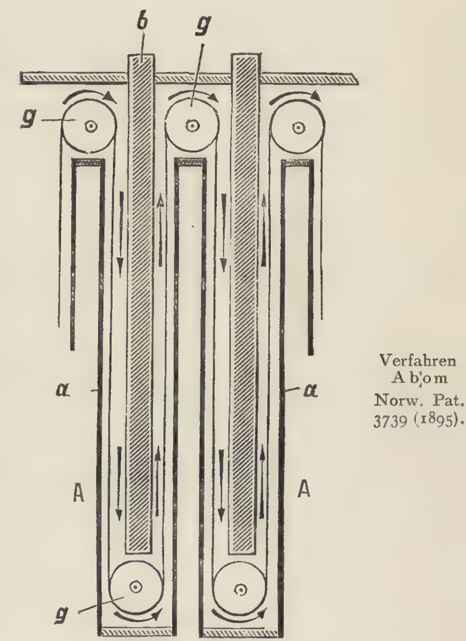


Fig. 20.

1) Zschft. f. E. Ch. II. (1895—96). S. 52. El. Chem. Zschft. II. (1895—96). S. 128. Nernst-Borchers: Jahrbuch II. (1896). S. 266. Fischer: Jahresbericht 1895. S. 382. Ahrens: Handbuch der Elektrochemie (1896). S. 272.

bindungen widerstandsfähigem Material, wie Glaswolle oder Asbest ausgefüllt ist.[1])

Das Verfahren ist jedenfalls nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen und wurden die Arbeiten durch den im Jahre 1898 erfolgten Tod Aboms unterbrochen.

Verfahren Summers U. S. A. P. 565706 (1896).

In den folgenden Jahren sind einige amerikanische Verfahren, die in diese Gruppe zu zählen sind, aufgetaucht. Zunächst wäre das U. S. A. P. 565706 vom 11. August 1896 zu erwähnen, welches Summers die „elektrolytische Trennung vegetabilischer Fasern" schützt. Das Verfahren ist weniger ein Bleich-, als ein elektrolytisches Aufschliessverfahren, sowie das auf S. 11 erwähnte Verfahren Kellners. Es soll in erster Linie zur Lockerung von vegetabilischen Fasern für Textilzwecke, wie Ramie, Yute, Flachs, Hanf usw. dienen und speziell beim Chinagras den „retting prozess", ein dem Rösten des Flachses ähnliches Verfahren, ersetzen.

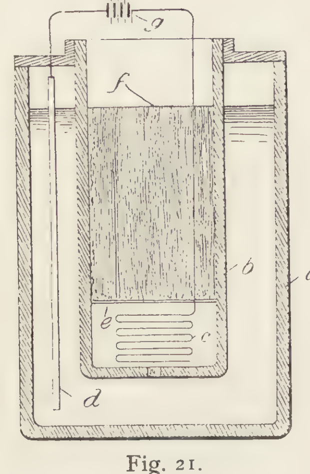


Fig. 21.

Beschreibung.

Der Erfinder verwendet als Elektrolyt Alkalifluoride und zwar speziell Fluornatrium, und will ausser der Weglösung der inkrustierenden Substanzen, welche ohne Schwächung der Ramiefasern erfolgen soll, auch eine Bleiche derselben erzielen.

Fig. 21 zeigt eine schematische Skizze der von Summers für seine Versuche verwendeten Apparatur. In einem Gefässe *a* ist die poröse Zelle *b* aufgehängt. *c* bezeichnet den aus Platindraht hergestellten positiven Pol, welcher am Boden der porösen Zelle angebracht wird. Im Aussenraume befindet sich eine, aus Platinfolie bestehende Kathode *d*. Über der Anode liegt eine perforierte Tonplatte und über dieser das zu behandelnde Material. Zur leichteren Zirkulation des Elektrolyten ist der Boden der porösen Zelle mit einer Öffnung versehen. Nach der Patentschrift soll es möglich gewesen sein, mit einem Strom von 5 Amp. durch 3 bis 4 Stunden eine Trennung der Fasern zu erzielen, wobei allerdings nicht gesagt wird, auf welches Faserquantum sich dieser Stromaufwand bezieht.

---

1) Jacobsen: Repertorium 1896. II. S. 453. Repertorium 1895. II. S. 213. Chem. Ztg. 1896. Nr. 87. S. 871. Allg. Öst. Chem. u. Techn. Ztg. 1895. Nr. 4.

Die Fig. 22 zeigt einen Apparat, wie der Erfinder sich denselben für technische Anwendungen vorstellt. In derselben bezeichnet $b^2$ die poröse Scheidewand, $a'$ das Aussengefäss für die Aufnahme des Materials, $d'$ die Kathoden, $c'$ die horizontale Anode, $f$ das Fasermaterial, welches über die Anode gelegt und ganz im Elektrolyten untergetaucht wird.

Patentanspruch.

Der Anspruch des amerikanischen Patentes lautet:

„1. Ein Verfahren zur Entfernung des Gummis und der inkrustierenden Substanzen von vegetabilischen Fasern und Überführung der Fasern in einen gelockerten und gereinigten Zustand, darin bestehend, dass die noch ungetrennten und rohen Fasern am positiven

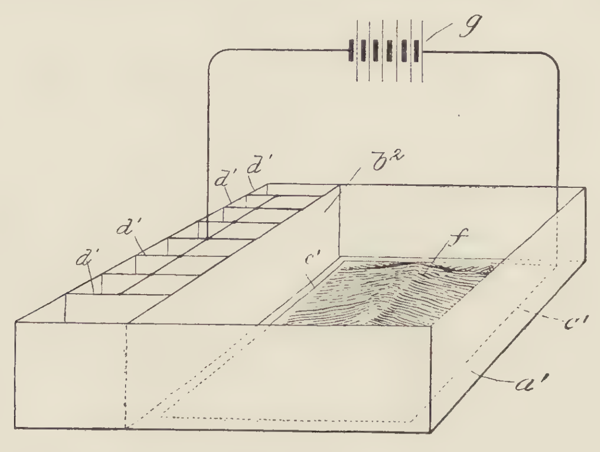



Fig. 22.

Pole in ein, ein Fluorid enthaltendes, elektrolytisches Bad eingetaucht werden, Strom durch die Zelle geschickt wird und dadurch die zur Anode wandernden, und mit dem Fasermaterial in Berührung kommenden Verbindungen von den Kathodenprodukten getrennt werden, so wie beschrieben und zu dem beschriebenen Zwecke.“

2. Der zweite Patentanspruch ist gleichlautend und schützt nur noch speziell die Anwendung der Fluoride der Alkalien.

Verfahren Summers U. S. A. P. 569680 (1896).

Genau dieselben Apparatenanordnungen sind in dem U. S. A. P. Nr. 569680 vom 20. Oktober 1896 beschrieben, nur dehnt Summers in seinem Anspruch das im wesentlichen in dem eben behandelten Patente beschriebene Verfahren auch auf Bleichzwecke aus.[1]) Es wird also wohl genügen, wenn wir hier nur auszugsweise die Ansprüche dieses späteren Patentes wiedergeben.

Patentanspruch.

1) Ztschft. f. El. Ch. 1896—1897. S. 350. Nernst-Borchers, Jahrbuch für Elektrochemie III. (1897). S. 327.

„1. Ein elektrolytisches Bleichverfahren mit einem Gemisch von Hydraten und Fluoriden als Elektrolyten und dem Bleichgute am positiven Pole.

2. Ein Elektrolyt, welcher aus einem Fluoride und einem Salze besteht, welches bei der Elektrolyse eine bleichende Verbindung gibt.

3. Die vorherige Behandlung der Fasern mit einer Lösung von Hydraten und Fluoriden, darauf folgende Elektrolyse dieser Lösung, hierauf Behandlung mit einem reinen Fluoridbad und endlich Elektrolyse dieses Letzteren.

4. Die spezielle Ausführung ad 3., dass als erstes Bad eine Lösung von Ätznatron mit einem geringen Zusatze eines Fluorides verwendet wird."

Ausübung.

Über eine technische Anwendung der beiden, eben besprochenen Verfahren ist nichts bekannt geworden. Eine solche ist auch kaum anzunehmen. Der Apparat selbst ist nicht günstig angeordnet, sowohl in Bezug auf die Lage der Elektroden, als mit Rücksicht auf die Behandlung einer ruhenden Faserschicht. Von einer Bildung von Fluor oder den Hypochloriten analogen Fluorverbindungen kann keine Rede sein, es kann sich also nur um eventuelle Bildung von Fluorwasserstoffsäure und deren Einwirkung auf die Kieselsäure der inkrustierenden Substanzen handeln. Auf das gleiche Ziel dürfte auch die Verwendung des Ätznatrons im zweiten Patente hinsteuern. Wie werden sich ferner die leicht verwendbaren, nichtleitenden Konstruktionsmaterialien den Fluoralkalilösungen gegenüber verhalten?

Verfahren Pond U. S. A. P. 588084 (1897).

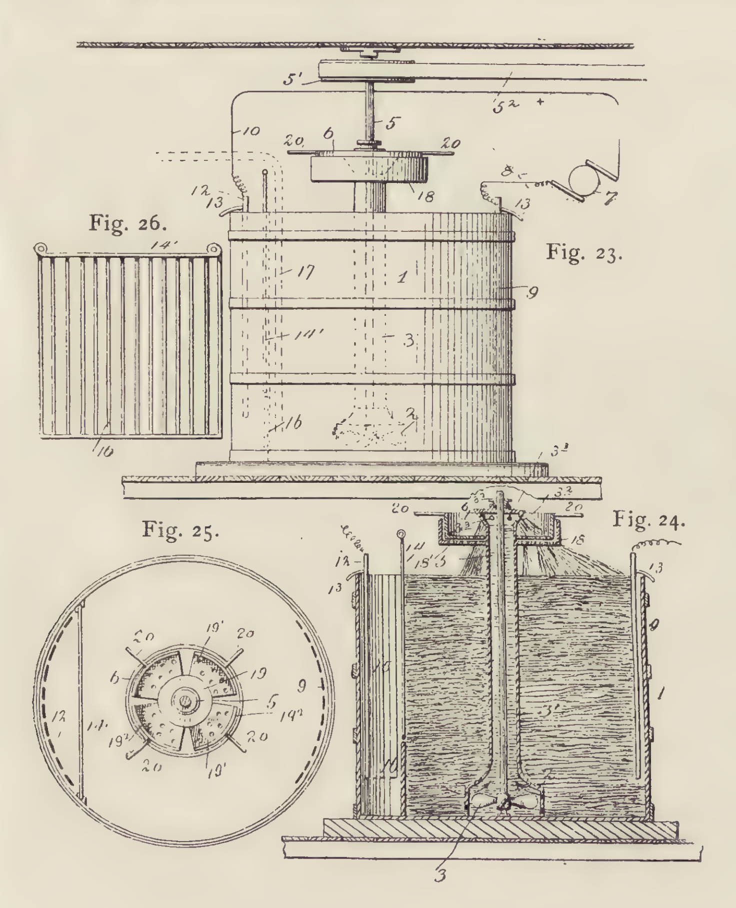
Die amerikanischen Patente Ponds Nr. 588084 und 588085 vom 10. August 1897 betreffen spezielle Apparatenanordnungen bei der direkten Bleiche von Stroh und ähnlichen Fasermaterialien [1]).

Beschreibung.

Der in den Figuren 23 bis 26 dargestellte Apparat besteht aus einem oben offenen Rührwerk *1* mit einer seitlichen Abteilung. In der Mitte des Gefässes ist am Boden der perforierte Zylinder *2* angebracht, welcher in das senkrechte Rohr *3'* übergeht. Dieses Rohr enthält die Welle *5*, an deren unterem Ende die Flügelschraube *3* angebracht ist. Diese Schraube wird durch die Riemenscheibe *5'* angetrieben. Das obere Ende des Rohres *3'* ist durch eine konische Kappe $3^2$ verschlossen, welche mit nach abwärts gerichteten Bohrungen $3^3$ versehen ist. Zur besseren Verteilung der durch die Flügelschraube gehobenen Flüssigkeit sind unter den Austrittsöffnungen für die Flüssigkeit zwei rotierende flache Pfannen mit durchbrochenem Boden angebracht. Die Kathoden sind bei *8* direkt

1) Nernst-Borchers: Jahrbuch für Elektrochemie IV (1898) S. 376.

in dem Gefässe eingesetzt, während die aus Kohlenstäben *12* bestehenden Anoden mittels der Aufhänger *13* in dem abgegrenzten Teile des Behälters untergebracht sind. Diese Abteilung besteht aus einem festen Teile *16* bis zu ca. $^1/_3$ der Gefässhöhe und einem beweglichen Gitter *14* (Fig. 26). Dieses Gitter dient nur dazu, um beim Einpacken des Strohs dasselbe gegen das Gitter fest anpressen zu können. Sobald der Behälter gefüllt ist, wird dieses Gitter entfernt.




Das Rohr *17* dient zum Einlassen von Dampf in den, aus Chlornatrium bestehenden Elektrolyten. Das Verfahren zielt natürlich ebenfalls auf eine lösende Wirkung des Ätznatrons auf die Kieselsäure im Stroh und eine bleichende Wirkung des freien Chlors hin. Es ist also bezüglich des elektrolytischen Vorganges kein neuer Erfindungsgedanke vorliegend. Die Neuheit beschränkt sich auf die maschinelle Anordnung, insbesondere die Art der Zirkulation.

Patent-
anspruch.

Pond fasste seine Patentansprüche in nachfolgender Weise:

„1. Ein Verfahren zur Behandlung von Stroh durch Elektrolyse einer Chlornatriumlösung, darin bestehend, dass ein mit Chlornatriumlösung gefüllter Behälter in der Weise mit Stroh gepackt wird, dass zwischen der Anode und der Strohmasse ein offener Raum gebildet wird, worauf die Lösung in Kreislauf gesetzt und der Stromwirkung unterworfen wird.

2. Bei der elektrochemischen Behandlung von Stroh oder anderem Fasermaterial durch Zersetzung einer Chlornatriumlösung ein Verfahren, darin bestehend, dass die zu zersetzende Lösung bei Beginn der Operation rasch durch die Strohmasse zirkuliert, später jedoch die Zirkulationsgeschwindigkeit vermindert wird.

3. Ein Verfahren zur Behandlung von Stroh durch Elektrolyse, darin bestehend, dass in einem geeigneten Gefäss durch Packen des Strohs eine offene Anodenzelle an der Seite gebildet wird, hierauf Kochsalzlösung eingefüllt, diese durch die Strohmasse hindurch in Kreislauf versetzt und Strom durchgeschickt wird.

4. Die Kombination eines Gefässes für die Behandlung von Stroh durch die Zerlegung von Chlornatriumlösung, mit einer festen Abgrenzungswand und einem darauf gesetzten beweglichen Gitter.

5. Die Kombination aus dem Behälter, den Elektroden, dem zentralen Rohre, dem perforierten Behälter an dem oberen Ende des letzteren, einem perforierten, rotierenden Regulator, wodurch eine, in dem genannten Behälter enthaltene Flüssigkeit in konstanter oder veränderlicher Zirkulation gehalten werden kann, im wesentlichen wie beschrieben.

6. In Verbindung mit dieser Anordnung (Punkt 5 im wesentlichen wiederholend) eine rotierende Welle mit einer Flügelschraube am unteren Ende derselben.“

Verfahren
Pond
U. S. A. P.
588085 (1897).

Das zweite amerikanische Patent Ponds Nr. 588085 gleichen Datums ist im wesentlichen ganz analog dem eben besprochenen, nur wird, wie in den Figuren 27 und 28 dargestellt, nicht nur für die Anode, sondern auch für die Kathode ein getrennter Raum ausgespart, so dass also der Behälter zwei niedere Trennungswände mit darüber befindlichen, herausziehbaren Gittern erhält. Diese Anordnung ist auch die viel logischere, da nicht zu ersehen ist, wie bei der zuerst beschriebenen Zusammenstellung der kathodisch entwickelte Wasserstoff aus dem dicht gepackten Stroh entweichen soll. Nach dem Gesagten erübrigt es sich wohl, auf die Beschreibung und die Ansprüche dieses Patentes weiter einzugehen.

Ausübung.

Eine praktische Anwendung haben die Pondschen Verfahren, soweit dem Verfasser bekannt ist, nicht gefunden. Speziell für rohes Stroh dürfte ein elektrolytisches Aufschliess- und Bleichverfahren wohl zu teuer kommen. Auch lässt die dichte Packung des Materials kaum eine gleichmässige Einwirkung des Elektrolyten auf die Faser erwarten, ausser es wird die ganze Masse mehrmals umgepackt.

Wir finden jetzt in der Literatur längere Zeit keine, auf die direkte Bleiche hinzielenden Verfahren mit monopolarer Schaltung, da in das Ende der 90er Jahre die industrielle Einführung der be-

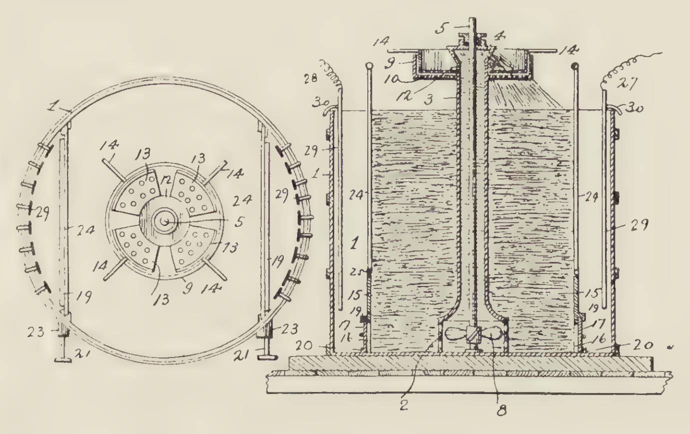


Fig. 28. Fig. 27.

kannten, heute noch in Gebrauch stehenden indirekten Verfahren zur Bleiche durch elektrolytisch erzeugte Bleichlaugen fällt, auf welche wir später an passender Stelle eingehend zurückkommen werden.

Verfahren Schmalhausen D. R. P. 105298 (1898).

Der Vollständigkeit halber wäre hier nur auf das D. R. P. 105298 Schmalhausens hinzuweisen, da dasselbe, wenn auch für die getrennte Darstellung von Chlor und Alkali bestimmt, doch manche Anklänge an das Kellnersche Verfahren, D. R. P. 57619 der direkten Bleiche auf Walzen aufweist.[1])

Beschreibung.

Zwischen dem Diaphragma $d$ (Fig. 29), welches den, mit dem Elektrolyten gefüllten Anodenraum $a$ abschliesst und der freiliegenden, durchlochten oder anderweitig durchbrochenen Kathode $K$, wird ein aus weichen, porösen Stoffen hergestelltes Band $B$ ohne Ende in einer

---

1) El. Chem. Zschft. 99/1900, 245, 901/02, 14. Fischer: Jahresbericht 1899. S. 306. Nernst-Borchers: Handbuch für Elektrochemie VI. 360. Jacobsen: Repertorium 1899. II. 581. Auszüge aus den deutschen Patentschriften 1898. S. 851.

Richtung, oder ein Bandstreifen hin- und herbewegt. Das Band wird mit der zu gewinnenden Lauge in schwacher Lösung angefeuchtet, welche Flüssigkeit dann während des Durchgleitens zwischen Anode $A$ und Kathode $K$ an Alkali angereichert und nach genügender Anreicherung aus dem Bande ausgepresst wird. Man kann auch die Kathode in Form langer, in der Bewegungsrichtung des Bandes angeordneter Metallstäbe direkt an das Diaphragma anlegen und das Band dann an der Aussenseite der Kathode vorbeibewegen. Hinter dem Hauptbehälter $a$ ist zweckmässig noch ein, indessen nicht mit Flüssigkeit angefüllter Behälter $a'$ angeordnet, welcher dazu dient, etwa durch das Diaphragma des Hauptbehälters aus dem Anoden-

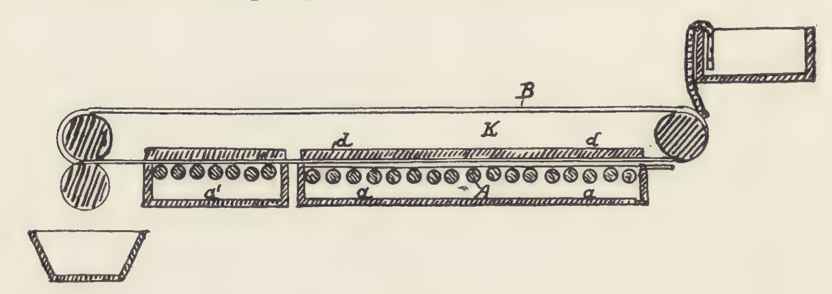



Fig. 29.

raum durchgedrungene Lösung zu zersetzen. Das Band kann auch mit der zu zersetzenden Lösung getränkt werden, während der Anodenraum keine Flüssigkeit enthält, vielmehr nur durch Anfeuchten der Anoden, bezw. des Diaphragmas für gutleitende Verbindung gesorgt wird.

Die grosse Analogie mit dem erwähnten Patente Kellners liegt wohl auf der Hand und könnte, besonders die zweite Ausführungsform mit dem bloss getränkten Bande ohne Flüssigkeit im Anodenraum ohne weiteres für Bleichzwecke Verwendung finden, ohne allerdings dann auch Unterschiede gegenüber Kellners Anordnung aufzuweisen.

Verfahren Nodon, Bretonneau und d'Alton-Shée 1899. Beschreibung.

Ein sehr unklares Verfahren, welches hier der Vollständigkeit halber angeführt werden soll und dessen Beschreibung einen ziemlich verworrenen Eindruck macht, ist dasjenige von Nodon, Bretonneau und d'Alton-Shée.[1]) Dasselbe erstrebt die Erzeugung von Papiermasse auf kaltem Wege, ist also ein elektrolytisches Aufschliessverfahren für Stroh oder Holz. Nach der Beschreibung werden die, zu behandelnden Rohmaterialien entweder mit einer erdalkalischen Lösung oder mit einer Lösung der Sulfide oder Silikate (!) der Al-

1) L'Elektrochemie 1899. S. 4.

kalien oder alkalischen Erden getränkt, welche verschiedenen Verbindungen entweder für sich allein oder gemengt zur Anwendung kommen sollen. Die mit den betreffenden Lösungen getränkten Körper werden hierauf der Elektrolyse unterworfen.

Der Apparat besteht aus einem runden Holzbottich, der mit Blei ausgeschlagen ist und unten einen grösseren Durchmesser als oben hat. Der Boden enthält abgedichtete Klapptüren zur Austragung des Papierstoffes. Über den Türen sind horizontale Elektroden aus verbleitem Eisen angeordnet (wohl die Anode?). Der Bottich wird mit dem zu behandelnden Material gefüllt und hierauf ein flaches Gefäss aus porösem Material gelegt, in welchem sich die zweite Elektrode befindet. Dieses poröse Gefäss enthält die Lösung, welche in die Papiermasse eindringen soll und wird hierfür Ätznatron empfohlen.

Der Apparat soll nun in folgender Weise funktionieren:

Wird z. B. Stroh verarbeitet, so wird dasselbe zunächst ebenfalls mit einer Ätznatronlösung, der die Sulfate des Natriums, Calciums (!), Magnesiums usw. zugesetzt werden, getränkt. Hierauf wird der Strom geschlossen und einige Zeit auf den Papierstoff einwirken gelassen.

Wenn man aus diesen unklaren Daten überhaupt einen Schluss ziehen kann, so scheint es sich um ein vorheriges Aufquellen der inkrustierenden Substanzen durch alkalische Lösungen und eine teilweise Oxydation derselben (durch nascierenden Sauerstoff?) zu handeln.

Dass das Verfahren keine Anwendung gefunden hat, erscheint nach dem Gesagten wohl selbstverständlich.

Verfahren Tailfer 1901.

Nachdem sich die indirekte elektrische Bleiche, deren Verfahren wir später besprechen werden, in der Zwischenzeit eingebürgert hatte, tritt in jüngster Zeit Tailfer wieder für die direkte Bleiche mit monopolarer Schaltung und zwar speziell für Anwendungen in der Textilindustrie ein.

Tailfer[1]), welcher sich schon seit dem Jahre 1892 als Direktor verschiedener grosser Bleichereien Frankreichs für die elektrische Bleiche interessierte, hatte als solcher Gelegenheit, sich von den technischen Vortheilen der elektrischen Bleiche zu überzeugen. Die speziellen Erfahrungen Tailfers mit elektrischen Bleichverfahren beziehen sich allerdings nur auf die Systeme von Brochocki und

1) Nach dem Verfasser eingesandten Original-Exposé. Siehe auch L'Industrie électro-chimique V. (1901). S. 45. L'Electrochimie VIII. (1902). S. 57.

Leclanché (siehe später), also auf indirekte Verfahren, von denen das erstere mit innerer, das zweite mit äusserer Hypochloritbildung arbeitete und welche Verfahren nie ausgedehntere Anwendung gefunden haben. Nur aus diesem Grunde dürfte sich der Pessimismus Tailfers gegen die indirekten, elektrolytischen Bleichverfahren erklären lassen, welche heute doch schon ihre Existenzberechtigung nachgewiesen haben. Als einen Hauptgrund für seine abfällige Beurteilung der indirekten Bleichverfahren führt Tailfer die ja richtige Tatsache an, dass bei den indirekten Bleichverfahren nur ein geringer Teil des Chlornatriums in Hypochlorit umgewandelt wird und ein weitaus grösserer Teil verloren gegeben werden muss und dass ferner eine Wiederverwendung der nach der Bleiche regenerierten Chlornatriumlösung wegen der gelösten organischen Substanzen, welche das freie Halogen zunächst bis zu ihrer vollständigen Oxydation ver-

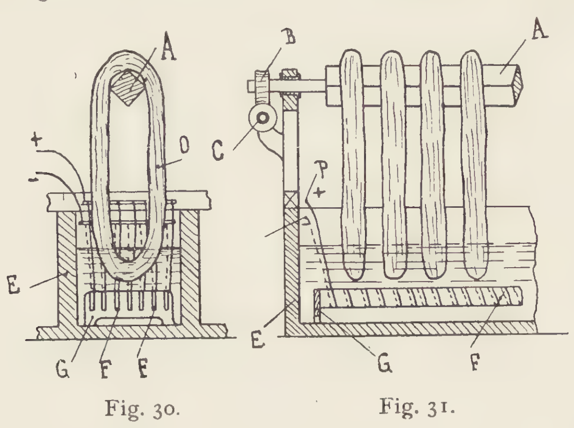



Fig. 30. Fig. 31.

brauchen, nicht möglich sei. Ja, tritt denn dieser Übelstand bei der direkten Bleiche nicht gerade so auf und verbrauchen da die gelösten, organischen Substanzen nicht ebenfalls das freie Halogen?

Beschreibung.

Nach Konstatierung dieses Widerspruches wollen wir die Vorschläge Tailfers nachstehend wiedergeben. Er trennt seine direkten Bleichapparate in solche für Garnbleiche und solche für Gewebebleiche.

a) Für Garne.

a) Apparat für Garne. Derselbe ist in den Fig. 30 und 31 schematisch dargestellt und zwar zeigt Fig. 30 einen Querschnitt, Fig. 31 einen Teil eines Längsschnittes durch denselben.

Die Garnsträhne sind auf einer viereckigen Holzwelle *A* angeordnet, welche durch ein Zahnrad *B* und eine Schraube ohne Ende *C* in langsame Drehung versetzt wird. Die Strähne tauchen mit ihrem unteren Teile in die Kochsalzlösung, welche in einem gemauerten, mit Zement ausgelegten Behälter *E* enthalten ist. Es tritt

also die Hypochloritbildung in Gegenwart des Bleichgutes ein. Zu diesem Zwecke ist am Boden des Behälters eine Elektrodenanordnung angebracht, welche aus folgenden Teilen besteht:

Die Hartgummistäbe *F* sind auf Isolatoren *G* montiert, die sie an ihren Enden festhalten. Auf jeden Stab *F* ist ein Platindraht spiralförmig aufgewickelt, welcher den positiven Pol bildet und in der Zeichnung voll ausgezogen ist. Hierzu parallel ist ein zweiter, punktiert gezeichneter Draht aufgewickelt, welcher den negativen Pol bildet. Die einzelnen Poldrähte können nun in beliebiger Weise geschaltet und der Betriebsdynamo angepasst werden.

Tailfer schreibt dieser Anordnung nachstehende Vorteile zu:

1. Das Flüssigkeitsquantum braucht nur so gross zu sein, dass die Enden der Strähne 10 bis 15 cm tief in die Flüssigkeit eintauchen. Da die Stäbe *F* eine Höhe von 4 bis 5 cm haben, so genügt eine gesamte Flüssigkeitshöhe von 20 bis 25 cm.

2. Das Chlor wird im Entstehungszustande sofort verwendet. Der anodische Sauerstoff gelangt ebenfalls zur Ausnützung.

3. Da die Entfernung der Elektroden eine sehr kleine ist, 2 bis 3 mm, so kann mit sehr schwachen Salzlösungen von 1,5 bis 2° B., also 15 bis 20 g Salz im Liter gearbeitet werden.

4. Es werden eigene Elektrolysierappate erspart und genügt ausser dem Bleichgefäss ein Reservoir für konzentrierte Salzlösung, die im Bleichgefäss nach Bedarf verdünnt wird.

5. Die durch die bewegten Strähne hervorgerufene Flüssigkeitszirkulation erleichtert das Abstossen der Gase von den Elektroden, andererseits wird die von dem Garn mitgenommene Salzlösung an der Luft wieder gekühlt.

Von Vorteil hält auch Tailfer den heute bei Bleichapparaten allgemein eingeführten Polwechsel.

b) Für Gewebe.

b) Apparat für Gewebe. Der Apparat ist in Fig. 32 im Querschnitt, in Fig. 33 im Längsschnitt gezeichnet. Derselbe besteht aus einem halbzylindrischen Gefäss *A*, in dessen Achse der Zylinder *B*, welcher von der Riemenscheibe *C* bewegt wird, rotiert. Die Welle *B* trägt auf ihrer Mantelfläche zur Achse parallele Schöpfrinnen *D*. In dem Zwischenraume zwischen der Innenwand des Gefässes *A* und den Schöpfrinnen des Zylinders *B* befindet sich der elektrolytische Apparat.

Derselbe besteht analog der im Vorstehenden beschriebenen Anordnung für die Garnbleiche aus Hartgummistäben, welche mit zwei verschiedenpoligen Platindrahtspiralen versehen sind, nur sind diese Stäbe der Gefässform entsprechend halbkreisförmig gebogen. Das Gefäss *A* ist bis in die Höhe der Träger *F* mit einer schwachen

Salzlösung gefüllt. Bei einem Abstand der Drahtwindungen von 2 mm genügt eine Lösung von 2° B., um bei 5 Volt Betriebsspannung 1 Ampère durch zwei zusammengehörige Drähte von 1 m Länge und je 2 gr Gewicht zu schicken. Der ganze elektrolytische Apparat ist durch Querstangen *M* versteift.

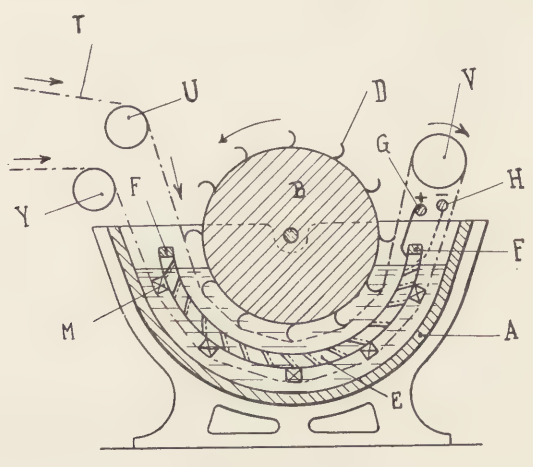



Fig. 32.

Das Gewebe *T* tritt über die Führungsrolle *U* ein, wird von der Trommel *B* mitgenommen, tritt über die Führungsrolle *V* aus

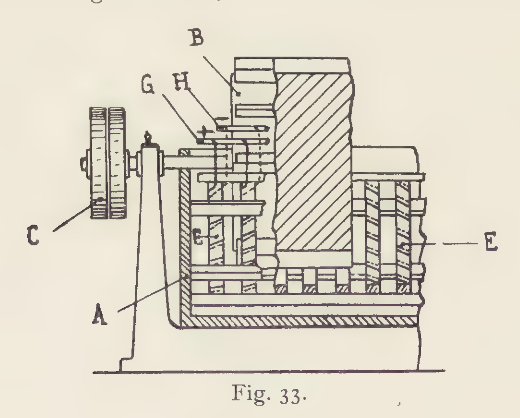



Fig. 33.

dem Apparat aus, geht über die Querleisten *M* und tritt über die Führungsrolle *Y* aus. Es werden also beide Seiten des Gewebes der Wirkung des Hypochlorites ausgesetzt. Die durch das Gewebe mitgenommene Lösung wird kontinuierlich zugesetzt. Die Schöpfrinnen *d* halten den Elektrolyten in fortwährender Mischung. Hierdurch soll der Elektrolyt gekühlt werden. Die mit der Hypochlorit-

lösung getränkten Gewebe werden hierauf durch 2 bis 3 Stunden der Nachbleiche überlassen, dann gewaschen und, wenn erforderlich, gesäuert, welch letztere Operation jedoch meistens nicht erforderlich ist, da die Bleichflüssigkeit kein freies Alkali enthält.

Für eventuelle Vergleiche mit den Platingewichten anderer Konstruktionen sei hervorgehoben, dass für 5 Watt Stromaufnahme 4 g Platin, also pro Kilowatt 800 g Platin erforderlich sind.

Ausübung.

Die Konstruktion des Apparates macht nicht den Eindruck, als wenn derselbe bereits industriell erprobt worden wäre.[1]) Wenn man von den Bedenken gegen die direkte Bleiche auch absieht, so ist zunächst zu bemerken, dass die beiden verschiedenpoligen Drahtwindungen, welche in keiner Weise voneinander fixiert werden, eine konstante Kurzschlussgefahr bedeuten. Ferner scheint Tailfer keine längeren Betriebserfahrungen über die Haltbarkeit des Hartgummis in Hypochloritlösungen und noch dazu in direkter Berührung mit dem positiven Pole zu besitzen. Engelhardt musste bei der Entwicklung und Ausgestaltung der Kellnerschen Elektrolyseure von der Anwendung des Hartgummis ganz abkommen, auf welchen Gegenstand später, bei der Besprechung der Kellnerschen Spitzenelektroden, zurückgekommen werden soll.

Hermite[2]) bestreitet, dass die Tailferschen Vorschläge einen neuen Erfindungsgedanken gegenüber seinen eigenen älteren Patenten enthalten. Dieser Vorwurf dürfte wohl zu weit gehen, denn eine gewisse konstruktive Originalität ist den Tailferschen Anordnungen jedenfalls nicht abzusprechen.

Verfahren Briggs U. S. A. P. 684182(1901).

Endlich finden wir ebenfalls aus jüngster Zeit in dem U.S.A.P. No. 684182 Briggs auf einen „Apparat zum Bleichen von animalischen oder vegetabilischen Fasern und daraus hergestellten Fabrikaten“ wieder einen, gegenüber dem bisher Mitgeteilten nichts prinzipiell Neues enthaltenden Vorschlag zur direkten elektrischen Bleiche.[3])

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„Bei einem Apparate der beschriebenen Art ein Gefäss, in welches ein Diaphragma eingesetzt ist und welch letzteres aus einem Rahmen und einem, auf der dem Bleichgute oder der Anodenkammer zugekehrten Seite mit Zement belegten Asbesttuch besteht, ferner auf der dem Zementbelag entgegengesetzt liegenden Seite eine, von

---

1) Siehe auch die abfällige Kritik in Danneel, Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 482—484.

2) L'Industrie électro-chimique V. (1901). S. 60.

3) Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 485. Electric. World 1901. II. S. 647. The Electrochem. and Met. 1901. S. 4.

dem gleichen Rahmen getragene, perforierte Metallplatte enthält, während die mit entsprechenden Zuleitungen versehenen Elektroden, welche in die Anoden- und Kathodenkammer eingesetzt sind, samt den Zuleitungen durch Einsetzen in eine den Boden des Gefässes bedeckende Schicht aus nichtleitendem Material isoliert sind, so dass die Faser in der bleichenden Lösung direkt der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt ist."

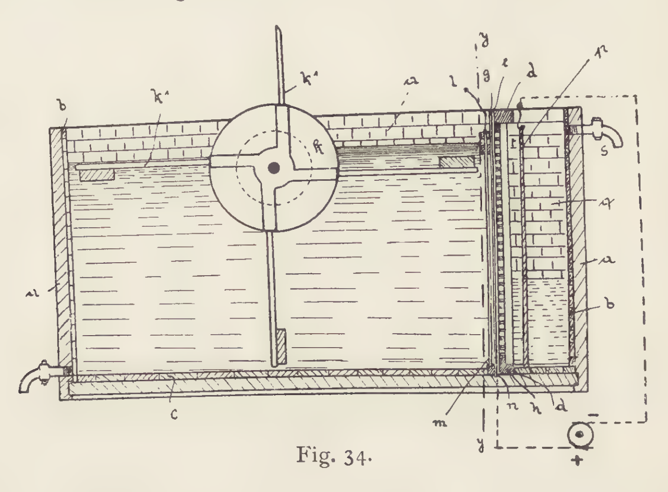


Fig. 34.

Beschreibung.

Die Anordnung ist in den Fig. 34 bis 37 dargestellt, von welchen Fig. 34 einen Längsschnitt nach *xx*, Fig. 35 einen Grund-

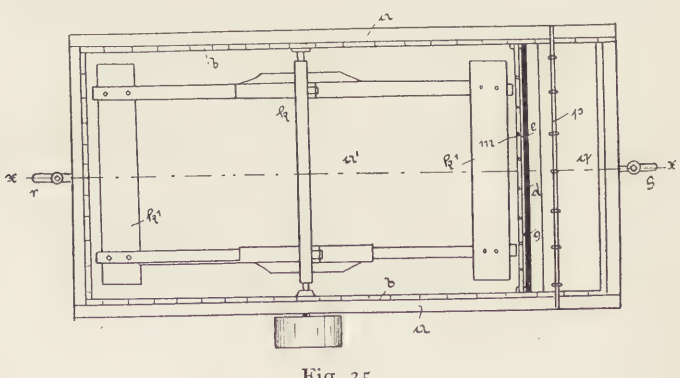


Fig. 35.

riss, Fig. 36 einen Querschnitt nach *yy*, und Fig. 37 ein vergrössertes Detail der Anode darstellt. *a* ist ein passendes Gefäss von beliebiger Form, welches mit glasierten Kacheln *b* ausgelegt und am Boden mit einer Lage Zement *c* bedeckt ist. In einem Abstande von beiläufig 60 cm von der einen Stirnseite des Kastens ist ein Diaphragma

angebracht. Dasselbe besteht aus dem Holz- oder Eisen(!)-Rahmen *d*, welcher gegen die Gefässwand abdichtet und mit einem Asbesttuch *e* überzogen ist. Die Seite des Asbests, welche gegen das Bleichgefäss gekehrt ist, wird mit einer Lage Zement versehen. Auf der anderen Seite des Asbests und innerhalb des Rahmens *d* befindet sich die perforierte Eisenplatte *h*. Die durch das Diaphragma entstehende Kammer $a^1$ enthält einen Mischer *k* mit entsprechenden Armen und Schaufeln $k^1$. Die Anode besteht aus dem Rahmen $ll^1$ und Platindrähten *m*.

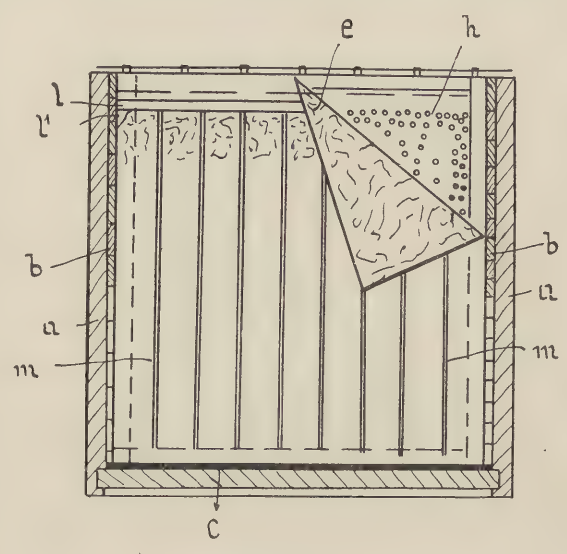



Fig. 36.

Der untere Teil der Platindrähte, welcher in der Zementlage *c* (siehe Fig. 37) eingebettet ist, wird durch die Kupferstange *n* verbunden. Die Kathode besteht aus beliebigem Material, z. B. einer Eisenplatte *p*, welche in den Ätznatronlösung enthaltenden Kathodenraum eingesetzt wird. Das Bleichgut wird in den mit Chlornatriumlösung gefüllten Raum *a* eingesetzt. Die Chlornatriumlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert. Die Rückstände können durch den Hahn *r* abgezogen werden, während Hahn *s* als Überlauf dient.

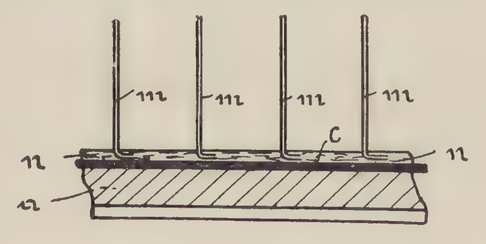



Fig. 37.

Ausübung.

Der Apparat macht ebenfalls nicht den Eindruck, als ob er praktisch erprobt wäre. Die wohl zur Versteifung des Diaphragmas dienende, perforierte Eisenplatte wird sich bipolar schalten, die in Zement eingefügten Kupferleiter werden von keiner langen Dauer sein. Prinzipiell Neues enthalten die Vorschläge, wie bereits erwähnt, nicht und sei diesbezüglich auf die bereits besprochenen Verfahren Hermites und anderer verwiesen.

Verfahren Johnson (1901).

Eine originelle Anordnung, die wohl auch als direkte Bleiche aufzufassen ist, beschrieb in jüngster Zeit Johnson;[1]) diese erlaubt mit Hilfe zweier Leclanché-Elemente Stoff- oder Papierstücke partiell zu bleichen. Johnson tränkt die betreffenden Materialien mit Kochsalzlösung, legt das betreffende Stück auf feuchtes Löschpapier und eine Metallplatte und überfährt die zu entfärbenden Stellen mit einem mit dem positiven Pole verbundenen Kohlenstabe. Mit 0,2 Ampère lässt sich auf diese Weise ein Tintenfleck in wenigen Minuten vollständig entfernen. Für besonders fein und scharf abzubleichende Zeichnungen soll man nicht über 1,5 Volt hinausgehen. Bei zu hoher Spannung stören angeblich die vermehrt auftretenden Produkte der normalen Wasserzersetzung den Vorgang.

## 2. Bipolare Anordnungen.

Verfahren Kellner. D. R. P. 77128 (1893).

Von bipolaren Anordnungen für die direkte Bleiche wären nur die in dem D. R. P. Kellners No. 77128 vom 23. September 1893 niedergelegten Konstruktionsvorschläge zu verzeichnen. Auf den gleichen Gegenstand beziehen sich die Auslandspatente: Österreich-Ungarn 44/2170 vom 22. März 1894, Schweiz 7427 vom 17. Oktober 1893, Frankreich 233483 vom 17. Oktober 1893, Belgien 106791 vom 17. Oktober 1893, Italien 28/35086 vom 31. Dezember 1893, England 19542 vom 17. Oktober 1893, Norwegen 3518 vom 17. Oktober 1893 und Vereinigte Staaten 585959 vom 6. Juli 1897.[2])

Das von Kellner durch obige Patente geschützte „Elektrodensystem zur Zerlegung von Salzlösungen für Bleichflüssigkeiten“ wurde von dem Erfinder kurz als „Bleichblock“ bezeichnet.

Die Ansprüche des deutschen Patentes lauten:

Patentanspruch.

„1. Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen zwecks Herstellung von Bleichflüssigkeit, bestehend aus Platten aus leitendem Material, welche durch nichtleitende Stäbe in entsprechender Entfernung voneinander gehalten und zu einem Ganzen vereinigt

---

1) Electr. World **37.** S. 765. Siehe auch Zschft. f. El. Ch. VII. S. 828. Danneel: Jahrbuch d. El. Ch. VIII. S. 482.

2) Becker, Manual d'Electrochimie, 400—401. Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der chem. Technologie der Gespinstfasern, 90. Hölbling, die Fabrikation der Bleichmaterialien (1901), S. 163. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie (1896), S. 268. Schoop, Elektrische Bleicherei (1900), S. 23. Nernst-Borchers, Jahrbuch für Elektrochemie I. (1895), 247, 249. Z. f. E. Ch. 1894—95, 23, 369. El. Chem. Zschft. 1895—96, 128, 1897—98, 128. Fischer, Jahresbericht, 1894, 406. Jacobsen, Repertorium, 1894/II, 237. Hofmann, Papier-Zeitung, 1894/II, 2486.

sind, so dass die Flüssigkeit frei zwischen den einzelnen Platten der in den Flüssigkeitsbehälter eingetauchten Vorrichtung zirkulieren kann.

2. Bei der unter 1. genannten Vorrichtung Platten aus auf der einen Seite platiniertem, auf der anderen Seite amalgamiertem Metallblech."

Beschreibung.

In Fig. 38 ist eine perspektivische Ansicht der Platten wiedergegeben, aus welchen die starre Verbindung derselben durch isolierende Stäbe ersichtlich ist. Die Platten $A$, $A^1$, $A^2$ werden aus Metallblech (Kupfer, Tombak oder Phosphorbronzeblech) hergestellt, auf der einen Seite mit einer dünnen Platinfolie plattiert und auf der anderen, nicht plattierten Seite mit Quecksilber amalgamiert. Natürlich können solche Platten auch aus Kohle angefertigt werden. Als nicht leitende Stäbe dienen die Stangen $B$, $B^1$, $B^2$, über welche Glasrohrstücke geschoben werden, welche die Platten in entsprechender Entfernung voneinander halten. Natürlich ist beim Aufbau des

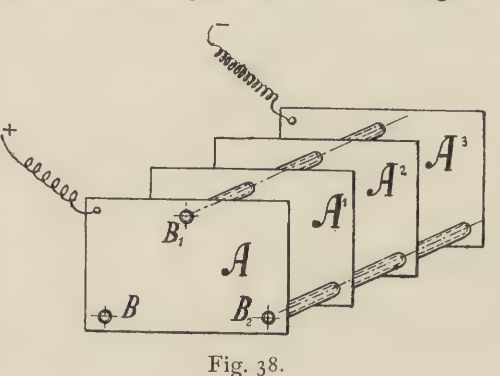


Fig. 38.

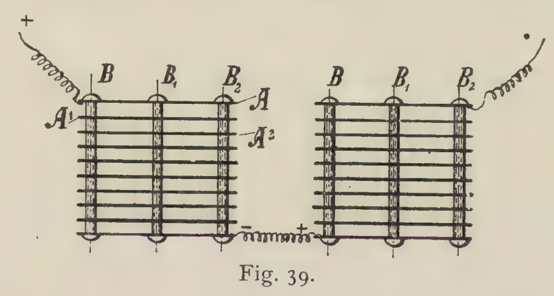


Fig. 39.

Systems darauf zu sehen, dass alle platinplattierten Anodenseiten und alle amalgamierten Kathodenseiten je nach der gleichen Richtung zu liegen. Die Stromzuleitungen werden nur an den Endplatten angeschlossen. Je nach den Raumverhältnissen des Bleichholländers kann der Block auch in mehrere kleinere, in Serie geschaltete Systeme geteilt werden, wie aus Fig. 39 ersichtlich ist.

Handelt es sich z. B. um das Bleichen von Papierstoff, so wird in den vorhandenen, den Papierstoff enthaltenden Holländer, siehe Fig. 40, die Salzlösung eingetragen, worauf man eine oder mehrere

der beschriebenen Vorrichtungen einhängt und, nach Hintereinanderschaltung, durch eine gewöhnliche Lichtmaschine in Tätigkeit setzt.

Beim Bleichen von Geweben wird der „Bleichblock“, wie aus den Fig. 41 und 42 ersichtlich, in eine mit Salzlösung gefüllte Kufe eingehängt und das Bleichgut über Walzen zwischen den einzelnen Platten $A$, $A^1$, $A^2$ hindurchgeführt.

Kellner versprach sich von dieser Anordnung bei der direkten Bleiche nachstehende Vorteile:

1. Dass viel Kraft gespart wird, weil die in Freiheit gesetzten Ionen im Entstehungszustande wirken.

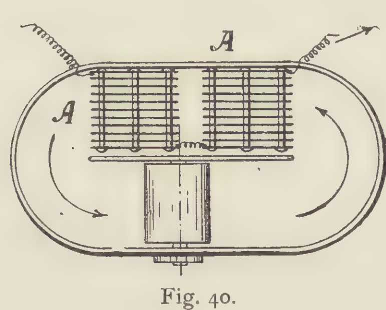



Fig. 40.

2. Dass das Bleichgut selbst eine Art Diaphragma bildet, an dessen einer Seite Chlor und an dessen anderer Seite Natronlauge frei, bezw. gebildet wird, welche beiden Stoffe eine lösende und entfärbende Wirkung ausüben, indem das Chlor die färbenden Substanzen oxydiert, so dass sie in Alkalien löslich und dabei von der Natronlauge gelöst werden unter Rückbildung des Natriumchlorids.

3. Dass der an der Kathode freiwerdende Wasserstoff durch das Bleichgut abgehalten wird, zur Anode zu gelangen und eine schädliche reduzierende Wirkung auszuüben.

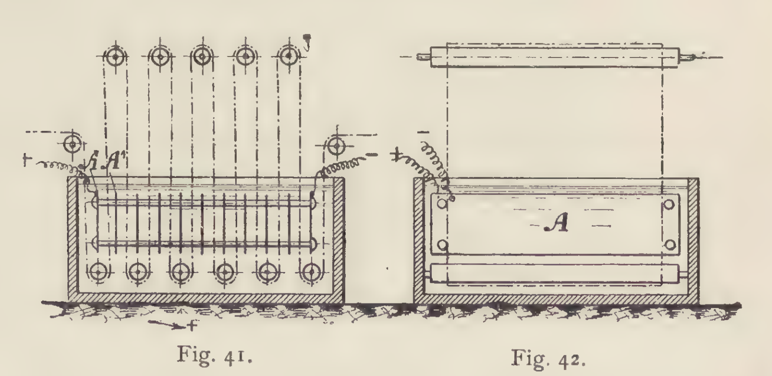



Fig. 41. Fig. 42.

4. Dass eine Anreicherung der Flüssigkeit an Hypochlorit und eine Elektrolyse dieser Verbindung nicht eintreten kann, weil die Gegenwart des Bleichgutes eine solche Anreicherung gar nicht zulässt, indem das gebildete Hypochlorit durch den Bleichvorgang sehr bald nach seiner Bildung wieder in Chlorid umgewandelt wird.

5. Dass die direkte Bildung von Hypochlorit zum grössten Teile vermieden wird, weil das Bleichgut die Vereinigung der Ionen bis zu einem gewissen Grade verhindert.

Natürlich könnte der „Bleichblock“ auch in der in Fig. 43 angegebenen Anordnung für die Herstellung von Bleichflüssigkeit zur indirekten Bleiche dienen.

Ausführung.

So einfach das beschriebene Prinzip wäre, so haben sich doch bei der versuchsweisen Benutzung in grösserem Maassstabe mehrfache Schwierigkeiten ergeben. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, dass, wenn man Platinfolie auf Metallplatten aufwalzen will, man schon zu ganz beträchtlichen Folienstärken gehen muss, wenn man halbwegs porenfreie Überzüge erhalten will. Dadurch wird der Apparat unverhältnismässig verteuert. Nimmt man zu dünne Folien, so geht natürlich die Innenseite des Kathodenbleches, welche dann mit als Anode wirkt, in Lösung. Nicht zu unterschätzen ist ferner die mechanische Reibung des Bleichgutes, speziell bei Papierstoffen, an den plattierten und amalgamierten Elektrodenflächen. Bei Geweben muss wieder die Zirkulation des Elektrolyten eine sehr rasche sein, wenn kein freies Chlor an den Anodenseiten gasförmig entweichen soll, da die Gewebe die Hypochloritbildung, wenn nicht ganz verhindern, so doch teilweise verzögern. Endlich erfordern die Kanten der doppelpoligen Elektroden, speziell wenn Bleichgut zwischen denselben behandelt wird, einen isolierenden Überzug, da sonst an diesen, vom Strom wenig oder gar nicht bestrahlten Stellen das Unterlagemetall oxydiert wird.

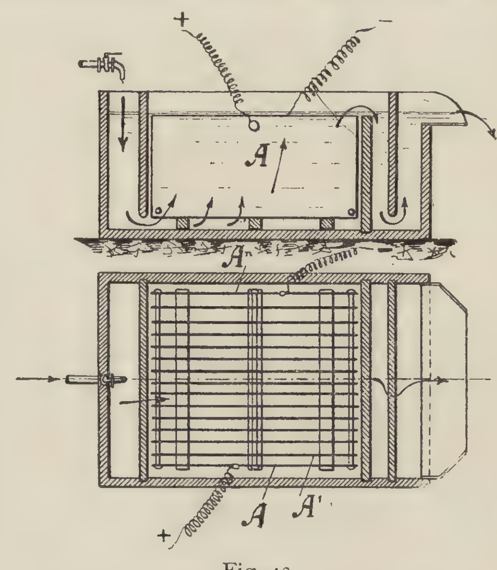


Fig. 43.

Versuchsdaten.

Beim Arbeiten mit einem kleinen Versuchsapparat von 20 mal 30 cm Elektrodenoberfläche und mit zwei Hintereinanderschaltungen (also mit drei Elektroden) erhielt Engelhardt:

| | | |
|---|---|---|
| Ohne Zwischenlage von Bleichgut bei | 9,5 bis 9,8 V. | 36 Ampère. |
| Bei starkem Leinengewebe als Bleichgut bei | 9,3 V. | 26 „ |
| Bei losem Hanf als Bleichgut bei . . . . | 9,0 V. | 21 „ |

Die Kochsalzlösung war gesättigt, der Elektrodenabstand ca. 4 cm, die Stromdichte daher bei einer mittleren Spannung von 4,6 Volt pro Zelle 350 bis 600 Amp. pro qm. Die Bleiche ging ganz glatt vor sich.

Bei dem zuerst angeführten Versuch, also ohne Bleichgut zwischen den Elektroden, war der elektrolytische Nutzeffekt bei einem Chlorgehalt von 0,23 Prozent rund 54 Prozent, also eine Zahl, welche bei den heutigen, in der Praxis üblichen Apparaten Kellners und anderer Erfinder bei der Darstellung von Hypochloriten für die indirekte Bleiche bei vielfach höheren Chlorgehalten und bei viel dünneren Salzlösungen noch erreicht wird.

Wir hätten hiermit die wichtigsten Vorschläge über direkte elektrische Bleiche besprochen und können nur zusammenfassend noch bemerken, dass solche Verfahren aus den bei dem einzelnen Vorschlägen angeführten Gründen, von denen manche auch für die ganze Gruppe Geltung haben, bisher keine eigentliche technische Anwendung gefunden haben. Dies ist um so mehr zu bedauern, als solche direkte Verfahren bezüglich der Einfachheit der Manipulation für den anwendenden Industriellen wohl das Ideal eines Bleichprozesses vorstellen würden.

---

## B. Indirekte elektrische Bleiche.

### a) Ohne Hypohalogenitbildung.

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, haben wir unter solchen Verfahren derartige Anordnungen zu verstehen, bei welchen Anion und Kation getrennt, also z. B., unter Zuhilfenahme von Diaphragmen erzeugt, ausserhalb des Elektrolyseurs nicht zu Hypohalogenit vereinigt werden, sondern direkt, entweder gleichzeitig oder abwechselnd, auf das Bleichgut einwirken. Die diesbezüglichen Verfahren umfassen lediglich:

#### 1. Monopolare Anordnungen.

Verfahren Kellner D. R. P. 59218 (1890).

In seinem D. R. P. 59218 vom 6. April 1890 und den denselben Gegenstand betreffenden Auslandspatenten[1]) auf „Neuerungen in Ver-

1) Österreich-Ungarn 40/3604 vom 3. Dezember 1890, Frankreich 204327 vom 4. April 1890, England 5258 vom 5. April 1890, Schweden 3339 vom 18. Juni 1890, Norwegen 1896 vom 26. Juni 1890 und Vereinigte Staaten 560411 vom 9. Mai 1896.

fahren und den Apparaten zum Bleichen vegetabilischer Faserstoffe“ schlägt Kellner die Herstellung schwacher Lösungen der Elektrodenprodukte und deren abwechselnde Wirkung auf das Bleichgut vor.[1])

Patentanspruch.

Der Patentanspruch des Öst. Ung. Privilegiums umfasst:

„1. Ein Verfahren zum Bleichen vegetabilischer Faserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man die Faserstoffe abwechselnd der Einwirkung von Chlor oder von aktives Chlor enthaltenden Verbindungen und von Alkali aussetzt, welche aus Chlormetall, z. B. Chlornatrium, Chlorkalium, elektrolytisch abgespalten werden.

2. Ein Verfahren zum Bleichen vegetabilischer Faserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man die von der elektrolytischen Zersetzung eines Chlormetalles, als Chlornatrium, Chlorkalium, herrührenden Ionen abwechselnd auf eine bestimmte Menge zu bleichenden Fasermateriales treten lässt.

3. Ein Apparat zum Bleichen vegetabilischer Faserstoffe, gekennzeichnet durch die Vereinigung eines Elektrolyse-Apparates mit zwei das zu bleichende Material enthaltenden Behältern, in deren einem das Anion und in dem anderen das Kation fliesst, oder mit zwei entsprechend verbundenen Reihen solcher Behälter, sowie mit Vorrichtungen zum Vereinigen der aus besagten Behältern oder den letzten Behältern der zwei Reihen abfliessenden Flüssigkeiten und ihrer gemeinschaftlichen Rückbeförderung in den elektrolytischen Zersetzungsapparat.

4. Ein Apparat zu Bleichen vegetabilischer Faserstoffe, gekennzeichnet durch die Vereinigung eines Elektrolyseapparates, welcher in einem geschlossenen Behälter mit Zu- und Abflussrohren angeordnet ist, mit einem Bleichholländer, in dessen dreiteiliger Wanne das zu bleichende Material über dem Siebboden der mittleren Abteilung teils in die rechte, teils in die linke Seitenabteilung befördert wird, um aus diesen Abteilungen wieder in die mittlere gepumpt zu werden, ferner mit Röhren, welche das Anion in die eine und das Kation in die andere Seitenabteilung befördern, und mit einer Pumpe, welche die unter dem Siebboden ablaufende Flüssigkeit wieder in den Elektrolysierapparat befördert. Siehe Fig. 44 und 45.

5. Ein Apparat zum Bleichen vegetabilischer Faserstoffe, gekennzeichnet durch die Vereinigung eines Elektrolysierapparates, welcher in einem geschlossenen Behälter mit Zu- und Abflussrohren

---

1) Hölbling. Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1901), 162. Fischer, Jahresbericht 1890, 1152. 1891, 1117. Jacobsen, Repertorium 1891/II, S. 211. Zschft. f. angew. Ch. 1892, 58. Hofmann, Papier-Zeitung 1890, 1962. Auszüge aus d. deutsch. Pat. Schriften 1892, 1029.

angeordnet ist, mit zwei Kufen oder zwei Gruppen entsprechend miteinander verbundener Kufen mit dreifachen Wänden, deren ein Flügelschraubenrührwerk enthaltender Innenraum einen Siebboden und darunter einen mit dem Ablaufrohr für das eine Ion verbundenen Raum besitzt, während die Mittelwand über dem Oberrande der Innenwand fein gelocht ist, die Innenwand unten Ausschnitte besitzt und die äusseren Ringräume beider Kufen oder der letzten Kufen

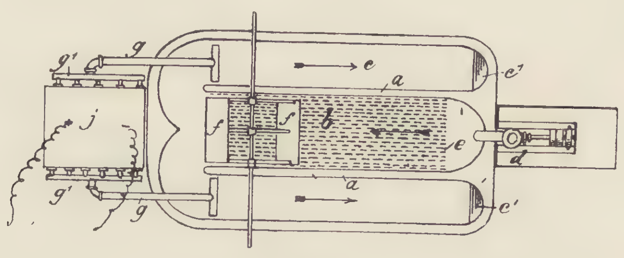



Fig. 44.

beider Gruppen mit Saugrohren einer Pumpe kommunizieren, deren Druckrohr in den Elektrolyseapparat mündet. Siehe Fig. 48.

7. Ein Apparat zur Elektrolyse, bestehend aus einem Behälter, in welchem die von unten einströmende Lösung des Elektrolyts

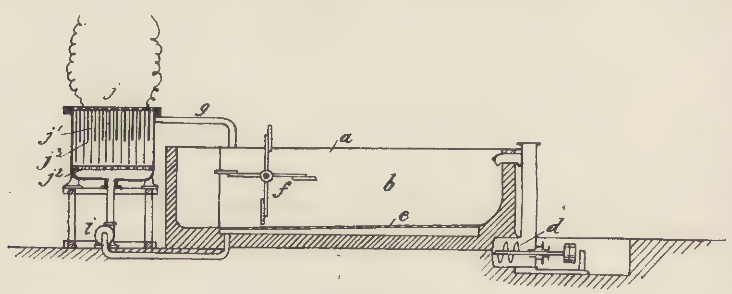



Fig. 45.

durch einen gelochten Zwischenboden in gleichförmigem Strom zwischen Elektroden nach aufwärts steigt, welche in ihrem oberen Teile durch Scheidewände getrennt sind, wobei die sich bildenden Kammern der Anoden und Kathoden mit einem Rohr kommunizieren, durch welches die abgespaltenen Ionen abfliessen. Siehe Fig. 49, 50 und 51.“

Beschreibung.

Als Grundlage seiner Erfindung bezeichnet Kellner die Tatsache, dass die an den Faserstoffen haftenden, färbenden und inkrustierenden Substanzen viel leichter und schneller in wasserlösliche Verbindungen überführt werden, wenn man das zu bleichende

Material abwechselnd mit Chlor und Alkalien behandelt. Kellner geht hierbei von der Annahme aus, dass das Chlor die Farbstoffe, ehe dieselben in wasserlösliche Substanzen umgewandelt werden, in ein Zwischenprodukt überführe, welches zwar nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien löslich sei. Werden nun die nach kurzer Einwirkung von Chlor auf die Farbstoffe gebildeten Zwischenprodukte durch

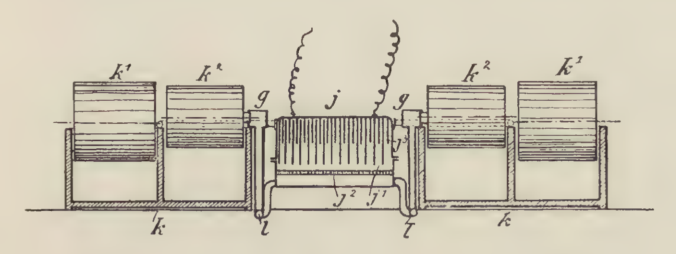


Fig. 46.

eine Alkalilösung weggewaschen und wird hierauf neuerdings Chlor einwirken gelassen, so wird an Chlor gespart. Es wird also bei diesem Verfahren das Alkalichlorid elektrolytisch zersetzt und werden Anion

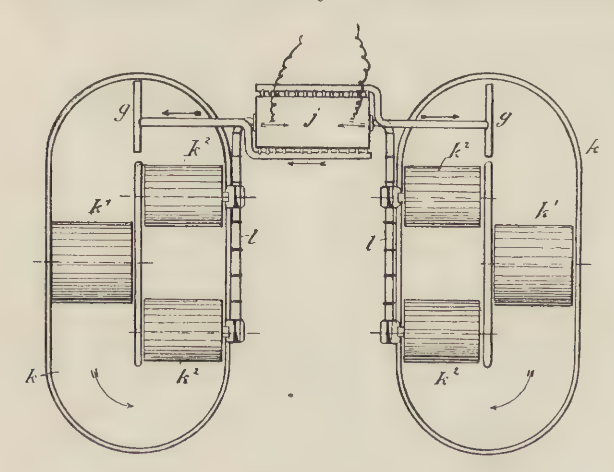


Fig. 47.

und Kation abwechselnd durch zwei getrennte Mengen des zu bleichenden Fasermaterials geleitet. Nach der Einwirkung werden die beiden Lösungen vereinigt, wobei ein Niederschlag von Farbstoffen ausfällt und der Elektrolyt regeneriert wird.

Das Verfahren kann entweder in Apparaten durchgeführt werden, die die Form von Bleichholländern erhalten, oder in Kufen mit dreifachen Wänden, wobei das Bleichgut im innersten Raume durch

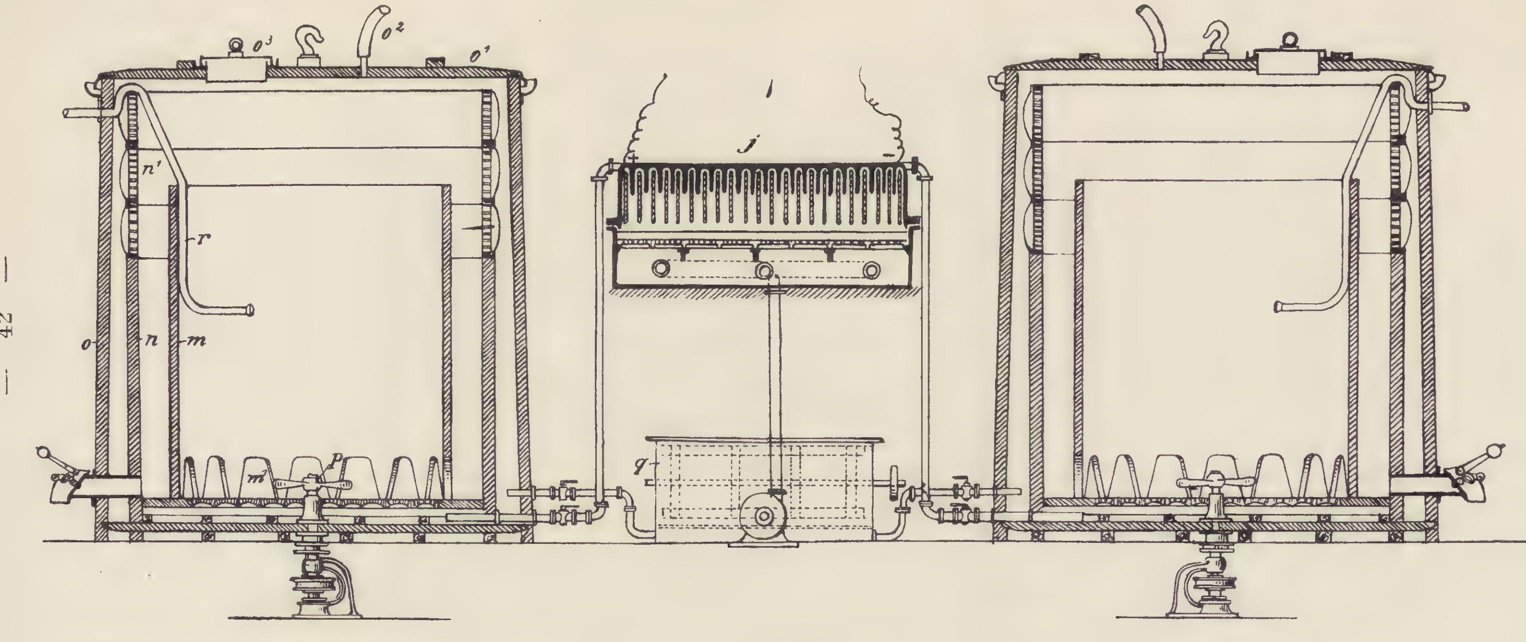



Fig. 48.

eine Flügelschraube emporgetrieben wird, so dass es, über den Rand der innersten, niedrigsten Wand tretend, in den nächsten Ringraum gelangt, um aus diesem durch Öffnungen im Unterteile der innersten Wand wieder in den zentralen Raum zu treten. Die von den betreffenden Elektroden kommende Flüssigkeit tritt durch den Siebboden

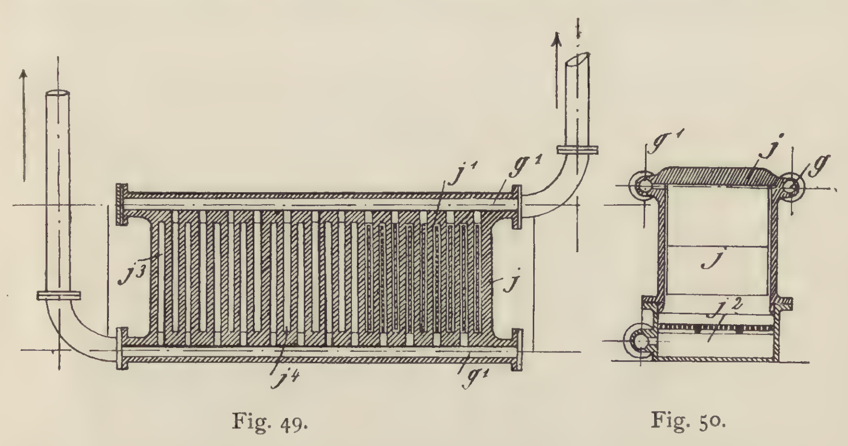



Fig. 49. Fig. 50.

des innersten Raumes ein und fliesst durch den feingelochten Oberteil der Mittelwand in den äusseren Ringraum, um von dort in den Behälter zu fliessen, wo sie mit der Lösung von der anderen Elektrode zusammentrifft und wieder in den Elektrolyseur zurückkehrt.

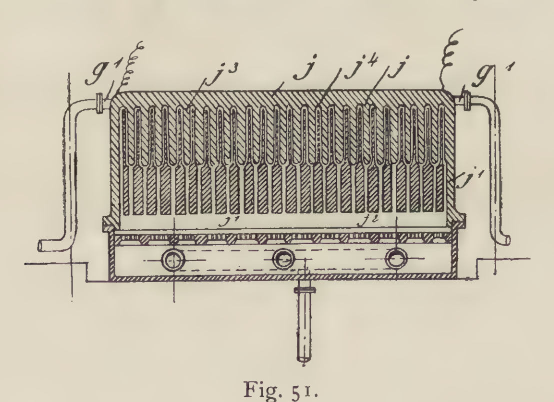



Fig. 51.

Die diesbezügliche Apparatur ist in den beifolgenden Figuren schematisch dargestellt.

In Fig. 44 und 45 ist der Holländer durch zwei unvollständige Längswände *a a* in drei Abteilungen geteilt, in eine mittlere *b* und zwei seitliche *c c*. In die mittlere Abteilung wird das mit der entsprechenden Menge Wasser zu Brei angemachte, zu bleichende Faser-

material durch die Schraubenpumpe *d* eingebracht, um auf dem geneigten Siebboden *e* nach dem Schaufelrade *f* zu fliessen, welches das Bleichgut weiterbefördert, so dass es in die beiden Seitenabteilungen *c c* gelangt, in deren eine durch das gelochte Rohr *g* das Anion, in die andere das Kation einfliesst. Auf dem geneigten Boden der Wasserabteilungen *c* weiterfliessend, gelangt das Material zu den an den tiefsten Stellen vorhandenen Ausflussöffnungen $c^1 c^1$, um dann wieder durch die Schraubenpumpe *d* nach *b* zu gelangen.

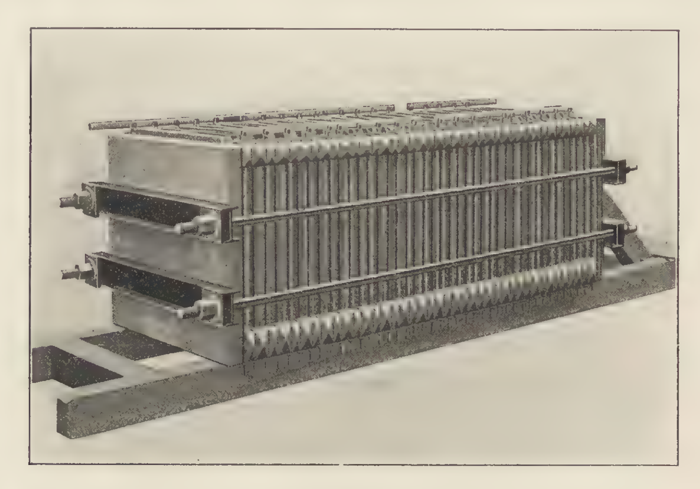


Fig. 52.

Beide Ionen werden wieder vereinigt und die durch den Siebboden *e* abfliessende Lösung durch die Pumpe *i* wieder zum Elektrolyseur befördert.

Die in den Fig. 46 und 47 dargestellte Anordnung verwendet zwei getrennte Holländer $H H^1$. In jedem derselben wird das Bleichgut durch eine Walze $k^1$ in Bewegung erhalten und die Waschtrommeln $k^2$ befördern die durch *g* zufliessenden Lösungen des Anions und Kations wieder nach dem Elektrolyseur *j* zurück. Um bei dieser Anordnung das Fasermaterial abwechselnd den verschiedenen Ionen auszusetzen, ist die Stromrichtung am Elektrolyseur von Zeit zu Zeit zu wechseln.

Der gleiche Stromwechsel wäre bei der in Fig. 48 dargestellten Anordnung erforderlich, bei welchem das Bleichgut in den Innenraum der zwei Kufen mit dreifachen Wänden *m n o* eingebracht und durch die Flügelschraube *p* zum beständigen Aufsteigen in dem Innenraum gebracht wird. Von letzterem steigt das Bleichgut zwischen *m* und *n*, um durch die Öffnungen $m^1$ wieder in den Innenraum

zu treten. Die Zirkulation kann natürlich auch in umgekehrter Richtung erfolgen. Durch den mit Filtersteinen belegten Siebboden des Mittelraumes der Kufen treten die Lösungen aus den Elektrodenräumen aus $z$ ein, um durch den gelochten Oberteil $n^1$ der Mittelwand $n$ in den Ringraum zwischen $n$ und $o$ abzufliessen. In $g$ treten die Lösungen wieder zusammen und steigt der regenerierte Elektrolyt von hier in den Elektrolyseur zurück. Beide Kufen haben Deckel mit Wasserverschluss und Gasableitungsrohr. Der in den

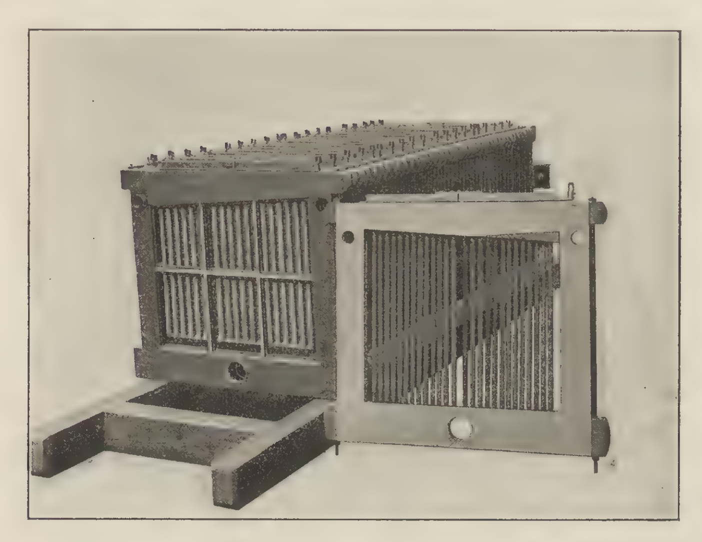


Fig. 53.

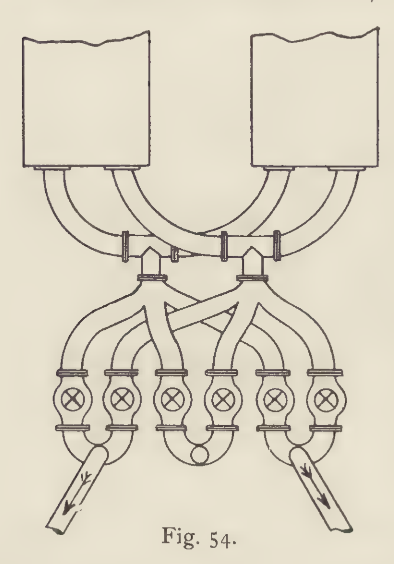
Fig. 49 bis 51 dargestellte elektrolytische Apparat besteht aus einem Behälter $j$, dessen Oberteil durch Scheidewände $j^2$ in Kammern $j^4$ geteilt ist, in welche die Platin- oder Kohle-, bezw. Zinkelektroden $j^1$ eingesetzt sind. Dieselben besitzen zur Verminderung des Widerstandes eine solche Form, dass zwischen den Scheidewänden und den Elektroden untereinander möglichst geringe Abstände bestehen. Damit der Elektrolyt gleichmässig zwischen den Elektroden aufsteigt, ist ein durchlochter Boden $j^2$ vorgesehen. Die Elektrodenkammern gleicher Polarität kommunizieren mit Rohren $g^1$, durch welche die Lösungen abfliessen.

Ausübung.

Nach dem im vorstehenden beschriebenen Verfahren wurden von Kellner längere Zeit Versuche in grossem Maassstabe in der Papierfabrik von Leykam-Josefsthal in Gratwein durchgeführt. Die Bleichanordnung war im wesentlichen die in Fig. 48 dargestellte, nur waren die Bleichkufen offen. Die Elektrolyseure hingegen waren,

abweichend von der Beschreibung der Patentschrift als regelrechte Diaphragmenapparate in Filterpressenform gebaut. Von den zur Verwendung gelangten und nach Angaben **Kellners** von der Firma **Siemens & Halske-Wien** gebauten Probeapparaten geben die Fig. 52 und 53 ein Bild.

Die Apparate waren aus Holzrahmen aufgebaut, welche an der Unterleiste eine Bohrung für den zuströmenden Elektrolyten, die mit den Elektrodenräumen kommunizierte, in den Ecken zwei Bohrungen für die abströmenden Lösungen enthielten. Von den dadurch entstehenden zwei seitlichen oberen Kanälen stand der eine mit sämtlichen Anodenräumen, der andere mit sämtlichen Kathodenräumen durch Schlitze in Verbindung. Die Anoden bestanden aus Kohlenstäben, die Kathoden aus gewellten Gusseisenplatten; die Diaphragmen aus dünnen Tonplatten waren in fensterrahmenähnliche Einsätze der Elektrodenrahmen eingefügt. Die Abdichtung der Rahmen erfolgte durch nasse Celluloseblätter. Die Kontaktleisten an der Oberseite der Rahmen waren mit federnden Metalllamellen, ähnlich den Ausschalterlamellen, versehen, um durch flache Kupferleisten beliebige Parallel- und Serienschaltungen vornehmen zu können. Hierfür war natürlich auch eine entsprechende Anzahl von vollen Blindrahmen vorgesehen, welche nur die Bohrungen für den Zu- und Abfluss aufzuweisen hatten. Gewöhnlich arbeiteten die beiden Versuchsapparate mit je 4 Serienschaltungen à 5 parallel geschalteten Plattenpaaren von in Summe 240 Ampère und $4 \times 5$ Volt pro Apparat. Zufolge der Verwendung von Eisenkathoden war natürlich ein Polwechsel an den Elektrolyseuren nicht möglich und wurde der Flüssigkeitswechsel in den Bleichkufen durch ein entsprechendes, in Fig. 54 schematisch dargestelltes Rohr- und Ventilsystem bewirkt.


Fig. 54.

Beim Vermischen der beiden gebrauchten Laugen aus den Bleichkufen fallen durch Neutralisation der alkalischen Lösung voluminöse Niederschläge der Farbstoffe und inkrustierenden Substanzen aus, welche durch Filtrieren über Holzwolle und Absitzen auf schiefen Ebenen entfernt wurden.

Eine derartige abwechselnde Behandlung mit verdünnten Lösungen schont natürlich die Faser im weitesten Maasse und gibt eine sehr feste Cellulose. — Trotzdem wurde das Verfahren von Kellner später wieder zurückgestellt, einerseits mit Rücksicht auf die ziemlich lange Bleichdauer, andrerseits infolge der relativ teuren Apparate. Wenn man die grossen Elektrolyseure in Fig. 52 und 53, welche pro Einheit 240 Amp. bei 20 V., also nicht ganz 5 Kw. leisteten, mit den heutigen kompendiösen Apparaten für die direkte Hypochloritdarstellung vergleicht, welche in weniger als 100 l Fassungsraum, z. B. bei den Kellnerschen Drahtelektrolyseuren über 13 Kw. aufzunehmen vermögen, so muss der Vergleich auch dann für die besprochene Apparatur ungünstig ausfallen, wenn man selbst annimmt, dass sie infolge

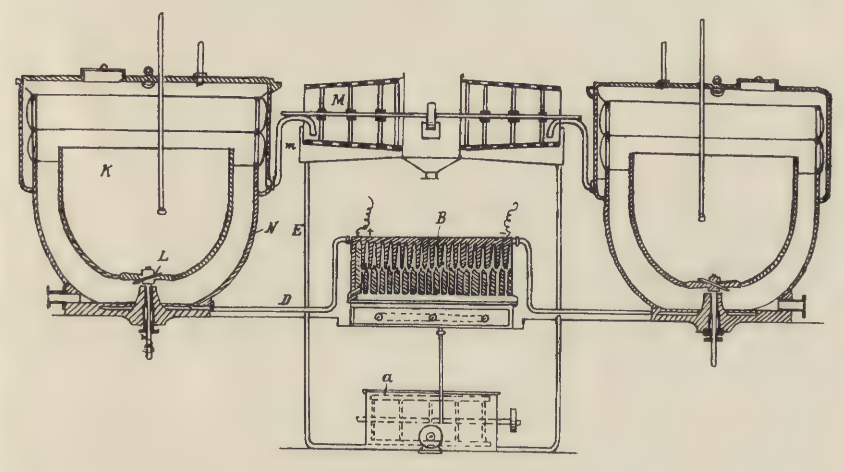


Fig. 55.

der schwachen Lösung und der Anwendung von Diaphragmen eine dem theoretischen Nutzeffekte nahekommende Stromausbeute ergeben haben.

Verfahren Kellner D.R.P. 60616 (1891).

Das vorbeschriebene Verfahren dehnte Kellner in seinem D. R. P. 60616 auch auf die direkte „Gewinnung von Zellstoff mit Hilfe des elektrischen Stromes" aus.[1])

Es genügt, wenn wir dieses Verfahren, welches also weniger als Bleich- wie als direktes Aufschliessverfahren gedacht ist, ganz kurz erwähnen.

Die Holzstücke werden in den Behälter *K*, Fig. 55, gegeben. Die Zuführung der getrennten Ionen aus dem Elektrolyseur *B* erfolgt mittels der Rohrleitungen *D* durch eine Öffnung im Boden. Die

---

1) Jacobsen, Repertorium 1892, I. 176. Fischer, Jahresbericht 1892, 1020. Z. f. angew. Ch. 1892, 380,

Rührschraube *L* erhält die Flüssigkeit und die Holzteile in lebhafter Bewegung, so dass der von letzteren abgelöste Zellstoff durch die perforierte Wand des Aussengefässes *N* und durch die Rohrleitung *m* in die Siebtrommel *M* gelangt. Am weiteren Ende der Siebtrommel kommt der Zellstoff zur Entleerung. Die gebrauchten Lösungen fliessen durch die Rohre *E* in das Sammelbassin *a* zurück, werden hier gemischt und wieder zum Elektrolyseur hinaufgepumpt. Als Elektrolyt dient Kochsalzlösung, eventuell mit Zusätzen saurer oder alkalischer Reaktion.

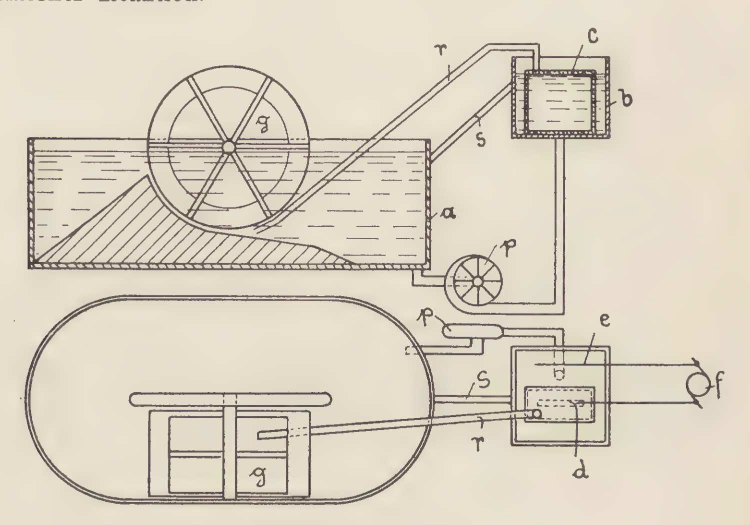



Fig. 56 und 57.

Verfahren Lindeberg Schwed. Pat. 7281. (1896).

Einen in diese Gruppe gehörenden Vorschlag finden wir erst in Lindebergs schwedischem Patent Nr. 7281 vom 16. Januar 1896 auf ein „Verfahren zur Bleiche mittels Elektrolyse“ wieder vor.[1])

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„1. Beim Bleichen mittels Elektrolyse das Verfahren, dass die durch die elektrolytische Zersetzung der Bleichflüssigkeit in einem besonderen Gefässe erhaltenen Anionen und Kationen durch besondere Rohre in das Bleichgut geleitet werden, während zugleich die verwendete Flüssigkeit durch eine in einer dritten Rohrleitung zwischen dem Bleich- und dem Elektrolysiergefässe angebrachte Pumpe ins Elektrolysiergefäss zurückgeführt wird.

2. Bei dem nach Anspruch 1) ausgeführten Bleichverfahren mittels Elektrolyse die Anordnung, dass das Anion zu irgend einer

1) Jacobsen, Repertorium 1896, II. 453. Chem. Ztg. 1896, 1039.

Stelle am Umfange eines auf bekannte Art im Bleichbottich (Holländer) angebrachten, als Mischvorrichtung dienenden Schaufelrades geleitet wird, damit das Anion gleichmässig in der ganzen zu bleichenden Masse verteilt wird.“

Die von Lindeberg vorgeschlagene Anordnung ist in den Figuren 56 und 57 wiedergegeben. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass die durch Elektrolyse in einem besonderen Elektrolyseur *b* hergestellten Zersetzungsprodukte durch spezielle Rohrleitungen *r* und *s* in den Holländer geführt werden, während gleichzeitig der Elektrolyt mittels einer dritten Rohrleitung und der zwischen Holländer und Elektrolyseur eingeschalteten Pumpe *c* zirkuliert. Behufs gleichmässiger Verteilung des Anions wird dasselbe nahe an die Mischtrommel des Holländers eingeführt. Die Anoden sollen aus Kohle, die Kathoden aus beliebigem Material bestehen. Über das Diaphragmenmaterial werden keine Mitteilungen gemacht.

Beschreibung.

Anwendung hat das Verfahren, soviel dem Verfasser bekannt ist, nicht gefunden.

Ausübung.

### b) Mit äusserer Hypohalogenitbildung.

Wie wir schon in der Einleitung bemerkten, müssen wir uns speziell bei dieser Gruppe die grösste Zurückhaltung auferlegen, denn jedes elektrolytische Chlor- und Alkaliverfahren, sei es dass es mit Diaphragmen oder mit Quecksilberkathoden oder mit Schichtung arbeite, könnte für die Darstellung von Bleichlösungen ausgebildet werden. Ein Hauptgrund, warum dieser ja an und für sich ganz einleuchtende Vorgang so gut wie gar keine Anwendung findet, liegt wohl darin, dass alle diese Verfahren in erster Linie für die Grossindustrie, also für die Massenproduktion von Chlorkalk und Alkalien ausgearbeitet wurden. Es sind also die Apparateneinheiten relativ gross, so dass für Bleichzwecke eine oder nur wenige Einheiten von grosser Stromstärke und niederer Betriebsspannung aufgestellt werden müssten, wodurch der von den anwendenden Industriellen am meisten geschätzte Vorteil, ihre vorhandenen Lichtmaschinen für Bleichzwecke voll auszunützen, verloren ginge. Eine Reduzierung der Einheiten auf ein eine genügende Anzahl von Hintereinanderschaltungen ermöglichendes Maass würde wieder die Apparatur derart verteuern und ein so verzweigtes Netz von Chlor- und Alkalileitungen, sowie für die Stromzuführung erfordern, dass dadurch die bessere Stromausbeute und Salzausnützung, welche derartige Verfahren ermöglichen würden, wohl nicht mehr zur Geltung kommt.

Wir wollen uns daher in dieser Gruppe nur mit jenen wenigen Verfahren beschäftigen, welche speziell für Bleichzwecke in Vorschlag gebracht wurden.

1. Monopolare Anordnungen.

Verfahren Fitz-Gerald und Molloy. Engl. P. 1376 (1872).

Fitz-Gerald und Molloy beschreiben in ihrem englischen Patent Nr. 1376 vom 6. Mai 1872) ein ganz allgemeines „Verfahren zum Behandeln von Verbindungen mit Elektrizität". Das Verfahren ist als ein Diaphragmenprozess mit Kohlenanoden beschrieben und soll hier nur Erwähnung finden, weil in der Patentbeschreibung die Darstellung von Chlor und Ätznatron und nachherige Vermischung zum Zwecke der Hypochloritbildung als eine Anwendungsart angeführt und auch als Punkt 5 in dem Patentanspruch aufgenommen erscheint.

Beschreibung.

Der speziell für die Zerlegung des Chlornatriums beschriebene Apparat besteht aus einem Gefäss, in welches unglasierte Tonplatten senkrecht in gleichen Abständen dicht eingesetzt sind. Die dadurch entstehenden Kammern sind mit Stücken von Graphit, Gaskoks usw. gefüllt und abwechselnd mit dem positiven und negativen Pole der Stromquelle verbunden.

Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kohlenstückchen sind mit dem Elektrolyten ausgefüllt. Auf das Ganze kommt ein Deckel, der sowohl die Oberkanten des Kastens als der Diaphragmen gasdicht abschliesst. Kohlenstäbe vermitteln die Zuleitung zu den Elektroden, entsprechende Rohrleitungen die Abfuhr von Chlor und Ätznatron.

Wir sehen also in der vorgeschlagenen Anordnung nur ganz rohe, prinzipielle Angaben ohne jede praktische Bedeutung, die nur des historischen Interesses halber angeführt werden.

Verfahren Marx. D. R. P. 48757 (1887).

Als ein älteres Verfahren der direkten Bleiche mit äusserer Hypohalogenitbildung wäre auch ein Vorschlag von Marx zu erwähnen. In dem, alle möglichen elektrolytischen Vorgänge zusammenfassenden D. R. P. 48757 vom 25. Oktober 1887 auf „Verfahren der Osmose von gemischten Kali- oder Natronsalzen, Zuckersaft oder Melasse in Verbindung mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Teil kombiniert mit Elektrolyse bezw. mit dem unter Patent Nr. 46318 geschützten Verfahren der Elektrolyse" hat Marx unter anderem den nachstehenden (zweiten) Patentanspruch:

Patentanspruch.

„Verfahren der Abscheidung eines oder mehrerer Stoffe aus gemischten Lösungen durch Osmose, nämlich dadurch, dass bei der Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloriden, z. B. Natriumchlorid,

osmotische Membranen zur Herstellung einer Abteilung zwischen beiden Elektroden benutzt werden, in welcher das einerseits eindiffundierende Chlor sich mit dem anderseits eindiffundierenden Ätznatron vereinigt und so Hypochlorit bildet, welches für Bleichzwecke oder zur Umwandlung in Chlorat verwendet werden kann."

Beschreibung.

Wir haben es also hier mit einer Mittelzelle zu tun, welche das Hypochlorit als Nebenprodukt erzeugen und dazu dienen soll, reinere Laugen im Hauptprozess, also in den Elektrodenkammern, zu erhalten. Dass Marx vorschlägt, die Bleichlaugen nach dem Gebrauch wieder den Anodenkammern zuzuführen und nach Oxydation der gelösten organischen Substanzen neuerdings elektrolytisch zu spalten, sei hier nur nebenbei bemerkt. Ökonomisch durchführbar ist ein solches Verfahren jedenfalls nicht.

Das Verfahren wurde hier nur aus dem Grunde erwähnt, da es, wenn auch die Mittelzelle zur elektrolytischen Apparatur selbst gehört, doch eine Art äusserer Wiedervereinigung von Anion und Kation für Bleichzwecke darstellt.

Dass der rein chemische Vorgang der nachträglichen Vermischung von durch Elektrolyse erhaltener Alkalilauge mit Chlor noch manchen Erfindern wiederholt geschützt wurde, wird die mit dem Patentwesen der verschiedenen Länder etwas vertrauteren Leser nicht wundern.

Verfahren Kellner. Öst.-Ung. Priv. 42/2887 (1892).

So finden wir z. B. in dem Öst.-Ung. Privilegium Kellners 42/2887 vom 12. Oktober 1892 auf „Verfahren und Vorrichtungen zur elektrochemischen Darstellung von Bleichmitteln" nachstehende Patentansprüche:[1])

Patentanspruch.

„1. Das Verfahren, eine bleichende Flüssigkeit dadurch darzustellen, dass ein Metallchlorid allein oder behufs Erhöhung der Leitungsfähigkeit mit Säurezusatz der Elektrolyse unterworfen und das einerseits abgespaltene Chlor in gasförmigem Zustande ausserhalb des elektrolytischen Zersetzungsapparates von der andererseits gebildeten, alkalischen, aus den Kathodenräumen kommenden Flüssigkeit für sich oder in Gegenwart zu bleichender Stoffe absorbirt wird.

2. Zur Ausführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens ein Überrieselungsapparat, in welchem die beiden Ionen ausserhalb der elektrolytischen Zersetzungszellen in Gegenströmen miteinander

---

1) Siehe auch: Engl. Pat. 10200 vom 28. Mai 1892. U. S. A. P. 559454 vom 5. Mai 1896. Ferner Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 162.

in Berührung gebracht werden, so dass das elektrolytisch gewonnene Chlorgas der fein verteilten Kathodenflüssigkeit entgegengeleitet wird, um von ihr absorbiert zu werden.

3. Zur Ausführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens, zum Zwecke der Absaugung des Chlorgases aus dem elektrolytischen Zersetzungsapparate ein Gebläse, welches entweder durch eine die Absorptionsflüssigkeit fördernde Pumpe betätigt wird, oder von Pressluft betrieben, das Chlor aus dem Zersetzungsapparate absaugt, um es in die aus dem Kathodenräumen kommende Flüssigkeit zu drücken."

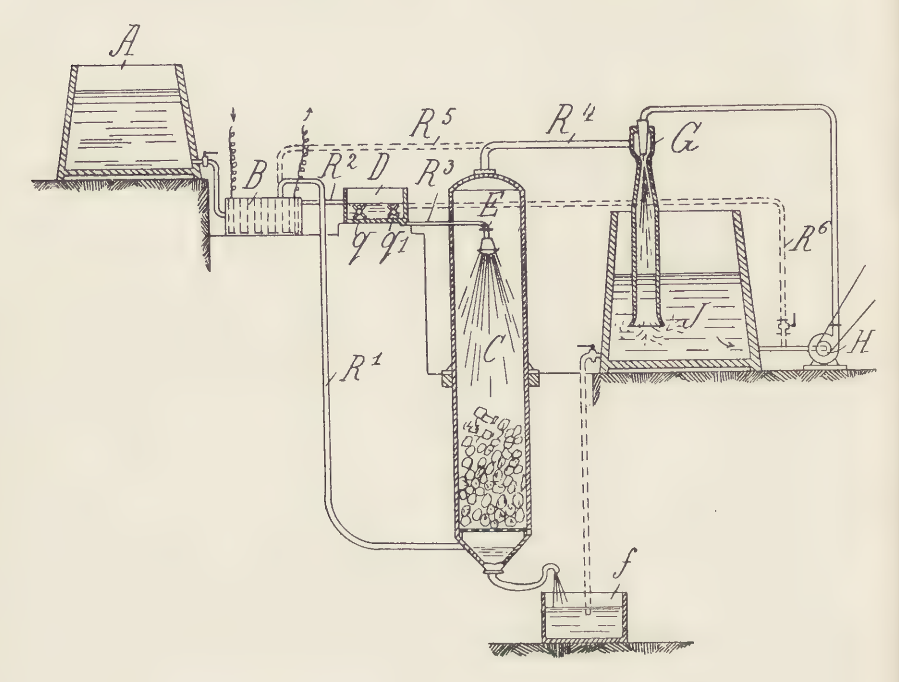



Fig. 58.

Beschreibung.

Kellner beschreibt eine für diese eigentlich rein chemische Hypochloritdarstellung geeignete Anordnung in folgender Weise:

Der aus dem Behälter *A* Fig. 58 durch die elektrolytische Zersetzungszelle *B* geleitete Elektrolyt, welcher behufs Erhöhung der Leitungsfähigkeit angesäuert werden kann, wird im Zersetzer in Chlorgas und Ätznatron gespalten. Hierzu kann jede wirksame Zersetzungszelle angewendet werden.

Das aus dem elektrolytischen Zersetzungsapparat austretende Chlorgas gelangt durch das Rohr *R'* in den Absorptionsturm *C*, welcher Ziegelstücke, Ton- oder Glaskugeln oder irgend andere, die

von oben herabrieselnde Flüssigkeit verteilende Körper enthält, die gegen Chlorgas widerstandsfähig sind. Die aus den Kathodenkammern kommende, das abgespaltene Ätznatron enthaltende Lösung tritt durch das Rohr $R^2$ in den Kasten $D$, in welchem dieselbe durch die Rührer $qq'$ in sehr heftige Bewegung versetzt wird, wodurch die etwa mitgerissenen Wasserstoffbläschen entfernt werden.

Durch die Brause $E$ überrieselt diese im Rohre $R^3$ zugeführte alkalische Flüssigkeit die vorerwähnten Verteilungskörper im Turm $C$ und läuft als fertige Bleichflüssigkeit in den Behälter $f$ ab. Das in $C$ nicht absorbirte Chlorgas gelangt durch das Rohr $R^4$ in das Wasserstrahlgebläse $G$, in welches es durch die Flüssigkeit, welche die

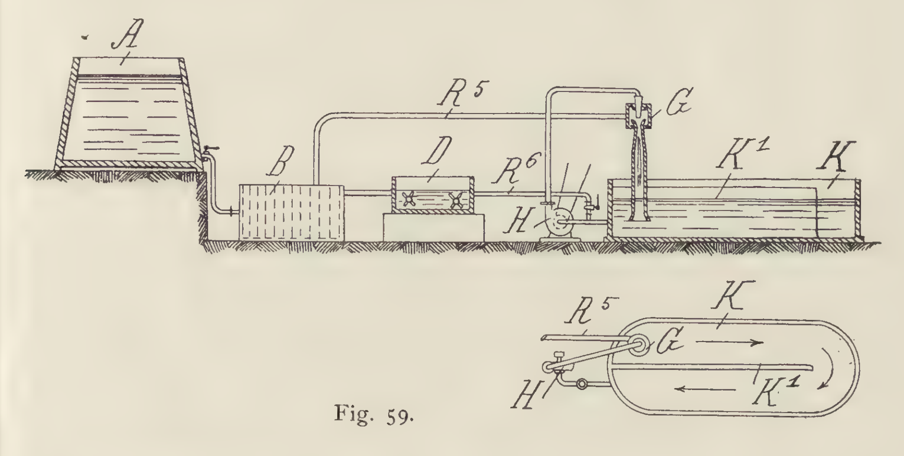



Fig. 59.

Pumpe $H$ aus dem Gefässe $J$ hebt, angesaugt und mit dieser Förderflüssigkeit unter das Niveau der Flüssigkeit in $J$ gedrückt wird, um von derselben aufgenommen zu werden.

Statt das Gebläse durch die Pumpe $H$ zu betreiben, kann man auch Pressluft anwenden, um das Chlorgas aus dem elektrolytischen Zersetzungsapparate abzusaugen und in die aus den Kathodenräumen kommende Flüssigkeit drücken zu lassen.

In Papier- bezw. Zellstofffabriken könnte man das Gefäss $J$ vorteilhaft zur „Vorbleiche" benützen, indem man es mit dem später zu bleichenden Papierstoff beschickt. Es kann aber auch unmittelbar zur Darstellung des Hypochlorits benutzt werden, wenn man es zuerst mit nur so viel Flüssigkeit füllt, dass die Pumpe gerade noch das Wasserstrahlgebläse speisen kann und mit letzterem unmittelbar das Chlor aus der Zersetzungszelle ansaugt, während das Ätznatron dem Saugrohr der Pumpe durch eine Abzweigung zugeführt wird, wozu die punktiert angedeuteten Rohrverbindungen $R^5$ und $R^6$ dienen würden.

Dieselbe Anordnung könnte natürlich auch in Gegenwart des Bleichgutes verwendet werden, wie aus Fig. 59 ersichtlich ist, in welcher *K* einen Holländer darstellt, dessen Zwischenwand *K'* auf einer Seite bis zum Trog verlängert ist.

Verfahren Rouma. Belg. Patent 109 158 (1893).

Einen ähnlichen Fall finden wir in dem belgischen Patente Roumas Nr. 109158 und lohnt es sich nicht auf dasselbe im Detail einzugehen.

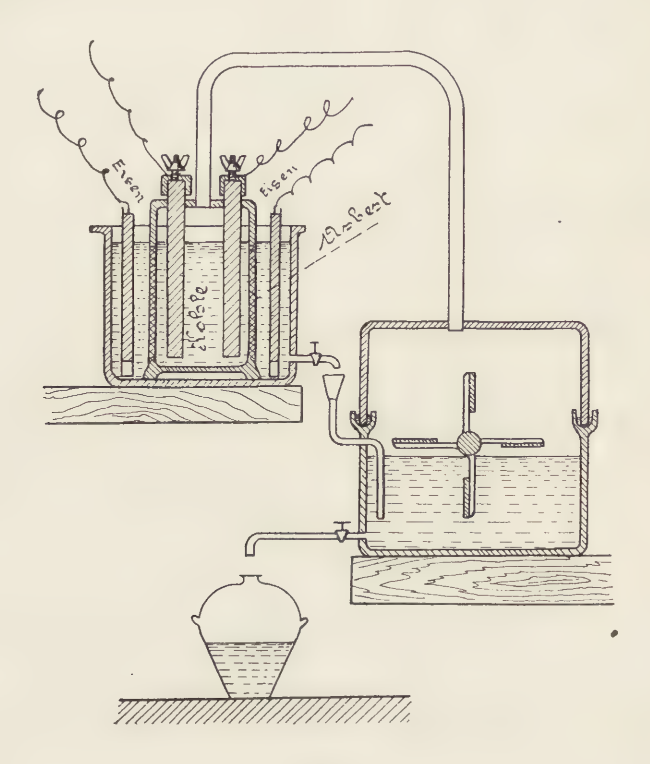



Fig. 60.

Beschreibung.

Wir wollen bezüglich dieses Patentes nur anführen, dass Rouma nach vorhandenen Literaturangaben[1]) mit einer Dynamo von 100 A. und 100 Volt pro Stunde 40 l Hypochlorit mit 15 chlorometrischen Graden erhalten haben soll. Aus diesen Zahlen kann man die Stromausbeute wohl annähernd berechnen, wenn auch die Spannung am Apparat bezw. die Anzahl der Serienschaltungen nicht angegeben ist. Die Spannung pro Zelle wird aber wohl nicht viel von 5 Volt verschieden gewesen sein.

1) Minet: Traité théorique et pratique d'électro-chimie 1900 S. 435.

Die theoretische Chlormenge wäre daher $1{,}326 \times 100 \times 20 = 2652$ g pro Stunde. Unter chlorometrischen Graden dürften wohl französische Grade gemeint gewesen sein, von welchen die angegebenen 15 rund 4,75 Prozent Chlor entsprechen. Das stündlich erzeugte Chlorquantum betrug daher $4 \times 47{,}5 = 1900$ g und die Stromausbeute 71,6 Prozent, eine für die heutige Technik der Diaphragmenapparate gewiss nicht glänzende Zahl. Der Kraftverbrauch war daher 5,3 $Kw^h$ pro kg aktives Chlor.

Ausbeute.

Genau die gleichen Zahlen gibt Tailfer[1]) für ein Verfahren von Leclanché an, welches im Jahre 1894 in Frankreich vorübergehend Einführung gefunden hat und mit den Vorschlägen Roumas identisch zu sein scheint. Die von Leclanché angewandte Anordnung ist aus Fig. 60 ersichtlich. Dieselbe ist ohne weiteres verständlich und zeigt einen gasdicht abgeschlossenen Anodenkasten mit Asbestdiaphragma, während als Kathode Eisenplatten dienen. Chlor und Ätznatron werden in einem Mischapparat mit Flügelrad zu Hypochlorit vereinigt. Die erzielte Hypochloritlösung zeigt 15 bis 35 französische Grade, also 4,75 bis 11 Prozent aktives Chlor. Leclanché verwendet zur Elektrolyse eine Lösung mit 250 g Kochsalz im Liter. Der Salzgehalt wird also zu 50 bis 90 Prozent ausgenutzt. Die höheren Salzausnutzungen gehen natürlich auf Kosten des elektrolytischen Nutzeffektes.

Verfahren Leclanché (1894).

Beschreibung.

Als Beispiel führt Tailfer nachstehende Zahlen an:

Produktion pro Stunde: 40 l Hypochloritlösung von 15 chlorometrischen Graden (4,75 Prozent) mit 100 Volt und 100 A. = 10 Kw.

Pro Tag von 20 Betriebsstunden daher 38 kg aktives Chlor mit einem Salzverbrauch von 800 l à 250 g = 200 kg.

Nehmen wir als Grenzpreise für die Kraft und das Salz 1 bis 5 Pfg. pro $Kw^h$ und pro kg, so kämen wir zu nachstehenden täglichen Betriebskosten:

Betriebskosten.

Tabelle I.

| | Kraft 1 Pfg. | | Kraft 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|
| | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| $10 \times 20 = 200$ $Kw^h$ . . . . . . | Mk. 2,— | Mk. 2,— | Mk. 10,— | Mk. 10,— |
| 200 kg Salz . . . . . . . . . . | „ 2,— | „ 10,— | „ 2,— | „ 10,— |
| 1 Tages- und 1 Nachtschicht à 2 Mk. | „ 4,— | „ 4,— | „ 4,— | „ 4,— |
| Diverse Auslagen, Elektroden usw. | „ 3,— | „ 3,— | „ 3,— | „ 3,— |
| 10 prz. Amortisation von ca. 12500 Mk. Anlagekapital auf 300 Tage verteilt | „ 4,17 | „ 4,17 | „ 4,17 | „ 4,17 |
| Summe | Mk. 15,17 | Mk. 23,17 | Mk. 23,17 | Mk. 31,17 |
| Kosten pro 1 kg aktives Chlor | „ 0,40 | „ 0,61 | „ 0,61 | „ 0,82 |

1) Tailfer: Traité pratique de blanchiment (1897) 406.

Die Anlagekosten der Elektrolyseure selbst, zu welchen man in diesem Fall den Mischapparat hinzuzählen muss, gibt Tailfer mit rund 8300 Mk. an.

Wir haben also an Betriebsauslagen pro 1 kg Chlor 5,3 Kw[h] und 5,3 kg Salz. Die Anlagekosten des Elektrolyseurs betragen pro je 1 kg täglich erzeugbares Chlor bei 20 Stunden Betrieb 219 Mk.

Aus obiger Tabelle kann man entnehmen, dass die Posten für Lohn und diverse Materialien für eine Konkurrenz mit Chlorkalk schon zu sehr ins Gewicht fallen.

Ausübung.

Tailfer gab dem Verfasser in Privatmitteilungen an, dass das Verfahren Leclanché in Frankreich einige Zeit im Betrieb war, aber später wieder aufgelassen wurde.

In diese Gruppe von Verfahren wären auch jene Vorschläge zu zählen, bei welchen bei der Elektrolyse von Chloriden unter getrennter Gewinnung des Anoden- und Kathodenproduktes die alkalische Kathodenlauge direkt für beliebige Zwecke verwendet, das Chlorgas hingegen allein zur Darstellung von Bleichlaugen herangezogen wird.

Verfahren Kellner. Öst. Priv. 44/5422 (1894).

Ein Beispiel eines derartigen Verfahrens gibt Kellner in seinem österreichischen Privilegium Nr. 44/5422 vom 12. Oktober 1894 auf ein „Verfahren zur Darstellung einer neuen Bleichflüssigkeit". Gleichlautend mit diesem ist das Ungarische Patent Nr. 4694 vom 3. Dezember 1895.

Der Patentanspruch lautet:

Patentanspruch.

„Ein Verfahren zur Darstellung einer aus einer Lösung von freier unterchloriger Säure (HClO), Chlor und einem indifferenten Cloride bestehenden Bleichflüssigkeit, bestehend in dem Durchleiten von Chlorgas durch einen Behälter, welcher mit Erdalkalikarbonat oder einem Gemisch, resp. einer Verbindung von Erdalkalikarbonaten beschickt ist, auf welches Wasser herabrieselt."

Beschreibung.

Nach Kellner besteht die auf diese Weise dargestellte Bleichlauge aus freier, unterchloriger Säure und freiem, in schwacher Chlorcalciumlösung gelöstem Chlor. Die Bleichwirkung dieser Lösung soll sich zu der des Chlors aus gutem Chlorkalk wie 2 : 1 verhalten.

Eine solche, in Fig. 61 dargestellte Anlage besteht aus den elektrolytischen, mit Diaphragmen versehenen Zersetzungszellen $A$, $A^1$, $A^2$ von beliebiger Konstruktion, welchen aus dem Gefässe $B$ die gesättigte Chlornatriumlösung durch das Rohr $r$ zugeführt wird.

Dieselbe tritt durch das Rohr $R^1$ mit einem Gehalt von 4 bis 7 Prozent Ätznatron aus und wird in beliebiger, dem betreffenden Betriebe entsprechender Weise verwertet.

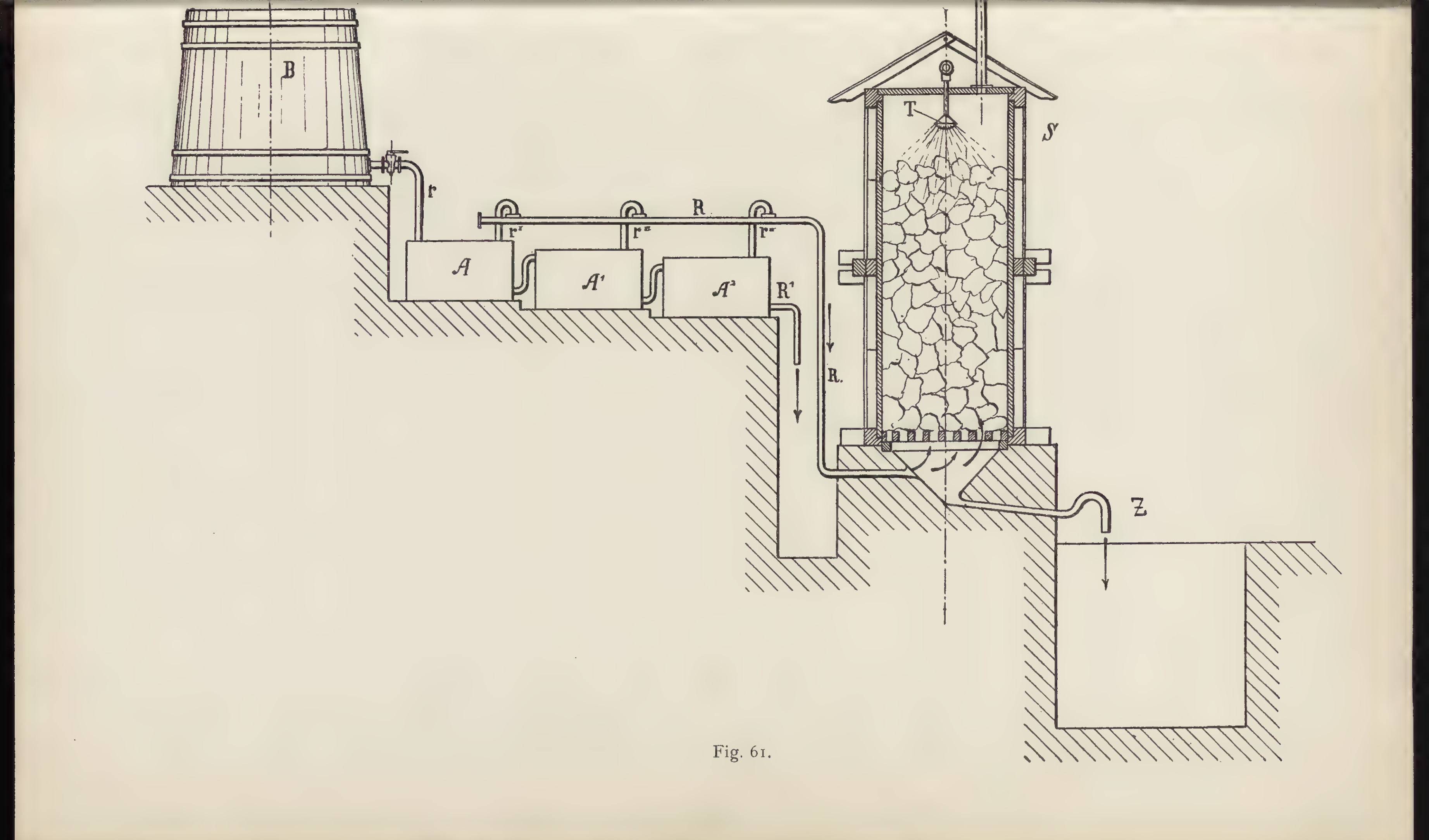



Fig. 61.

Das Chlor geht durch $r^{II}$, $r^{III}$ usw. in die Hauptleitung *R* und den Apsorptionsturm *S*, welcher mit Stücken von gewöhnlichem, ungebrannten Kalkstein gefüllt ist, und über welche durch die Verteilungsvorrichtung *T* Wasser von oben herabrieselt, während von unten das Chlorgas nach aufwärts streicht.

Die in beliebiger Stärke hergestellte Chlorlösung tritt bei *Z* in kontinuierlichem Strome aus und wird wie Chlorkalklösung verwendet.

Ausübung. Nach Angabe Kellners lassen sich mit dieser Bleichlauge Stoffe, welche 5 Prozent aktives Chlor in Form von Chlorkalk benötigen, mit 2 ½ Prozent aktivem Chlor bis zu gleicher Weise bleichen.

Bei verschiedenen Versuchen, die Engelhardt bezüglich dieses Verfahrens anstellen liess, zeigte es sich, dass neben der Bildung von unterchloriger Säure und Chlorcalcium auch sekundär die Bildung von unterchlorigsaurem Kalk, Calciumchlorat und Salzsäure auftritt und dass diese Nebenreaktionen davon abhängen, ob mit Chlorüberschuss im Absorptionsturm und bei welcher Temperatur gearbeitet wird.

Als Beispiel sind in nachstehender Tabelle einige Versuchsresultate angeführt:

Tabelle II.

| | Vom Gesamtchlor als Chlor in | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $HClO$ und $Cl$ | $Ca(OCl)_2$ | $Ca(ClO_3)_2$ | $CaCl_2$ | $HCl$ | Summe |
| Gewöhnliche Temperatur ohne Chlorüberschuss | 0,438 % | 0,029 % | 0,002 % | 0,497 % | — | 0,966 % |
| 40° C. ohne Chlorüberschuss | 0,762 % | 0,023 % | 0,016 % | 0,992 % | — | 1,793 % |
| Gewöhnliche Temperatur mit Chlorüberschuss | 2,170 % | — | 0,160 % | 2,796 % | 0,174 % | 5,300 % |
| | In % des Gesamtchlors | | | | | |
| Gewöhnliche Temperatur ohne Chlorüberschuss | 45,3 % | 3,0 % | 0,2 % | 51,5 % | — | 100,0 % |
| 40° C. ohne Chlorüberschuss | 42,49 % | 1,29 % | 0,89 % | 55,33 % | — | 100,0 % |
| Gewöhnliche Temperatur mit Chlorüberschuss | 40,94 % | — | 3,02 % | 52,75 % | 3,29 % | 100,0 % |

Eingang in die Praxis hat das vorstehende Verfahren bisher nicht gefunden.

Verfahren Seibert und Tempel. Engl. Pat. 9812 (1902).

In jüngster Zeit haben Seibert und Tempel den Gegenstand wieder aufgegriffen und sich ähnliche Anordnungen, die wenigstens bezüglich der elektrolytischen Apparatur bestimmt nichts Neues bieten, sich in einzelnen Staaten schützen lassen.

Die Ansprüche des englischen Patentes Nr. 9812 vom 19. Juni 1902 [1]) auf „Verbesserungen in der elektrolytischen Darstellung von Bleichlauge, kaustischen Alkalilösungen und in den hierzu verwendeten Apparaten" lauten:

Patentanspruch.

„1. Ein Verfahren, zur gleichzeitigen Erzeugung einer Bleichlösung und von Alkalilauge auf elektrolytischem Wege, bestehend aus der Elektrolyse einer Alkalichloridlösung in einer mit Diaphragma versehenen Zelle, wobei das in der Anodenzelle frei werdende Chlor zum Teil vom Elektrolyten selbst, zum Teil in eigenen Absorptionstürmen von geeigneten Absorptionsflüssigkeiten aufgenommen wird.

2. Ein Verfahren zur Erzeugung von Bleichlauge und Ätzalkalilösung, darin bestehend, dass zuerst eine Alkalichloridlösung in der beschriebenen Weise elektrolytisch zerlegt wird und hierauf das in der Anodenzelle frei werdende Chlor teilweise vom Elektrolyten in der Zelle selbst, teilweise in eigenen Türmen, welche mit dem von der Anodenzelle kommenden Elektrolyten gefüllt werden, aufgenommen wird.

3. Ein Verfahren zur Erzeugung von Bleichlauge und Ätzalkalilösung darin bestehend, dass zuerst eine Alkalichloridlösung in der beschriebenen Weise elektrolytisch zerlegt wird und hierauf das in der Anodenzelle frei werdende Chlor teilweise vom Elektrolyten selbst, teilweise in Absorptionstürmen aufgenommen wird, von denen einige mit dem von der Anodenzelle kommenden Elektrolyten, die übrigen mit Wasser gefüllt sind.

4. Ein Verfahren zur Erzeugung von Bleichlauge und Ätzalkalilösung, darin bestehend, dass zuerst eine Alkalichloridlösung elektrolytisch zerlegt wird, hierauf das in der Anodenzelle frei werdende Chlor absorbiert wird und endlich die Bleichlauge nach dem Gebrauch durch neuerliche Elektrolyse unter Zusatz des Alkalisalzes regeneriert und wieder in Stand gesetzt wird, Chlor aufzunehmen.

5. Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Bleichlauge und Alkalichloridlösung das Einleiten von Chlor in eine Alkalichlorid enthaltende Kältemischung, zum Zwecke der Erzeugung von Chlor-

---

1) Siehe auch: Ungar. Pat.-Anmeldung S. 2161 vom 26. April 1902 und Franz. Pat. 322317 vom 1. Mai 1902.

hydrat und die Verwendung der nach der Bleiche abfallenden Alkalichloridlösung zum Ersatze des durch den Strom zersetzten Chlorides.

6. Ein Apparat zur Ausführung des beschriebenen Verfahrens, bestehend aus einem als Kathode dienenden und mit porösen Anodenzellen, welche Kohlenplatten oder -Stäbe enthalten, versehenen Gefässe und einem oder mehreren Absorptionstürmen.

7. Bei Apparaten der beschriebenen Art, eine Zelle, bei welcher die aus Kohlenplatten oder -Stäben bestehende Anode von Koksstücken umgeben ist, zum Zwecke die wirksame Oberfläche zu vergrössern und den elektrischen Wiederstand herabzusetzen.

8. Die Anordnung der kompleten Anlage, wie beschrieben und in den beifolgenden Zeichnungen veranschaulicht."

Beschreibung.

Der von Seibert und Tempel vorgeschlagene Apparat ist in den Fig. 62 und 63 dargestellt. Von denselben zeigt Fig. 62 einen Schnitt durch die allgemeine Anordnung, Fig. 63 einen Schnitt durch die Anodenzelle.

Das Metallgefäss *a*, welches an den negativen Pol der Stromleitung angeschlossen ist, dient als Kathode und enthält eine oder mehrere Zellen *b*. In diesen Zellen sind eine oder mehrere Anoden aus Kohlenplatten oder -Stäben *c* aufgehängt, welche von Koksstücken umgeben sind. Durch diese Anordnung wird der innere Widerstand des Apparates vermindert, die Chlorentwicklung erfolgt hauptsächlich an den Koksstücken, während die Kohlenstäbe zum grössten Teile nur als Stromzuführung dienen und infolgedessen viel mehr geschont werden und länger halten. Die wirksame Oberfläche ist grösser und gleichzeitig kann der Elektrolyt leichter mit Chlor gesättigt werden. Endlich sind die Koksstücke leichter und billiger zu ersetzen, als die Kunstkohlen.

Die Alkalichloridlösung wird aus dem Vorratsgefäss *f* in den Kathodenraum *a* eingefüllt und durch ein Zweigrohr *h* in den Anodenraum *b*. Der in dem letzteren erhaltene Elektrolyt wird entweder direkt verwendet oder behufs weiterer Anreicherung an Chlor in eine zweite Anodenzelle geleitet. Hierauf fliesst er durch das Rohr *m* in den Absorptionsturm *k*. Dieser ist mit einem entsprechenden Füllmaterial versehen. Das in der Anodenzelle gasförmig entweichende Chlor verlässt dieselbe durch das Rohr *n*, steigt in dem Turm *k* auf und reichert die Bleichlauge an. Der Überschuss an Chlorgas aus dem ersten Absorptionstum geht durch das Rohr *o* in den zweiten Turm $k^1$, in welchem Alkalichloridlösung aus dem Reservoir *f* durch das Rohr *p* herabrieselt. Das hier noch überschüssige Chlor geht

endlich in den dritten Absorptionsturm $k^2$ durch das Rohr $r$ und wird von herabrieselndem Wasser aufgenommen.

Wenn der elektrolytische Apparat unter höherer Temperatur arbeitet, also die Chlorabsorption eine geringe ist, schlagen Seibert und Tempel vor, das Chlor in eine Kältemischung von Alkalichlorid

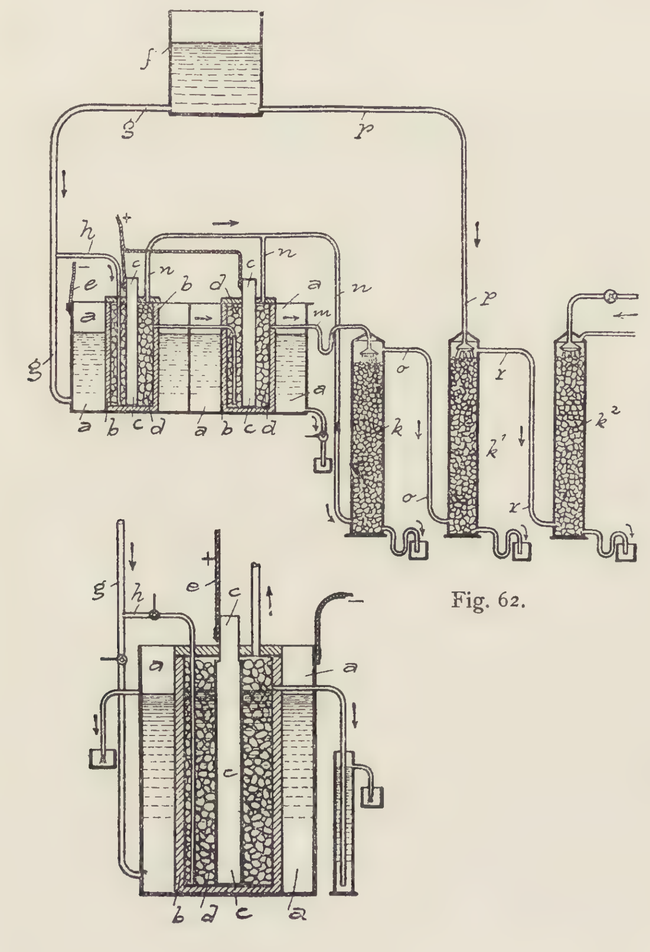


Fig. 62.

Fig. 63.

und Eis einzuleiten, so dass Chlorhydrat entsteht, welches dann in Wasser gelöst und bei niederer Temperatur eine energisch wirkende Bleichlösung geben soll.

Ausübung.

Es ist dem Verfasser nicht bekannt geworden, dass nach diesem Verfahren in grösserem Maassstabe gearbeitet worden wäre. Bei der hohen Stromausbeute der direkten Hypochloriterzeugung, welche,

wie wir später sehen werden, heute schon erreicht wird, bietet eine solche verhältnismässig komplizierte Anordnung mit vielen, fortwährend Ersatz und Reparaturen erfordernden Teilen weder technisch noch ökonomisch irgend welche Vorteile. Auf den Trugschluss, dass gebrauchte Bleichlösungen ökonomisch wieder verwendet werden können, wurde wiederholt hingewiesen. Ausserdem übersehen die Erfinder in dem vorliegenden Falle, dass salzsaure Abfalllaugen erhalten werden, also die Nebengewinnung des Ätznatrons nicht so einfach vor sich geht.

Zur Anmeldung dieses Verfahrens dürfte Seibert wohl in erster Linie durch teilweise Kenntnis des Chlor-Alkali-Verfahrens von Elektron-Griesheim gekommen sein.

## 2. Bipolare Anordnungen.

Verfahren Kolb und Lambert. Engl. Pat. 14342 (1895).

Wenn in dieser Gruppe auch keine speziellen Vorschläge für elektrolytische Bleichzwecke vorliegen, so wollen wir doch ganz kurz einen Apparat von Kolb und Lambert (Englisches Patent 14342 vom 27. Juli 1895) erwähnen,[1] da dieser Apparat, wenn auch nur ganz allgemein unter Patentschutz gestellt, speziell für die getrennte Darstellung von Chlor- und Alkali für Bleichzwecke Anwendung finden könnte und andererseits derselbe teils als Nachfolger, teils als Vorläufer eines in der technischen Elektrochemie vielfach angestrebten und zum Teil auch angewandten Konstruktionsprinzipes angesehen werden kann.

Patentanspruch.

Der Anspruch des angeführten englischen Patentes lautet:

„1. Die Anordnung von Rahmen, welche leitende Platten enthalten, deren beide Seiten von entgegengesetzter Polarität sind, so dass die Anwendung von Zuleitungen zu den einzelnen Zellen vermieden wird.

2. Die Anordnung von Rahmen, welche poröse Platten enthalten und welche zwischen die Rahmen mit leitenden Platten gesetzt werden.

3. Die generelle Anordnung des Apparates durch abwechselndes Anbringen solcher Rahmen mit leitenden oder porösen Platten, so dass getrennte, mit entsprechenden Durchlässen für den Elektrolyten und für die Trennung der gasförmigen von den gelösten Ionen versehene Räume entstehen.“

Beschreibung.

Die lange Patentschrift und die ziemlich komplizierten Zeichnungen hier wiederzugeben, dürfte sich wohl erübrigen und sei diesbezüglich auf die amtliche Druckschrift verwiesen.

---

1) Nernst-Borchers, Jahrbuch für Elektrochemie III. (1897). S. 332.

Das Patent möchte also sämtliche, als Filterpressen gebauten bipolaren Diaphragmapparate schützen. Für elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali für Bleichlaugen könnte eventuell eine derartige Anordnung unter Umständen verwendbar sein und müsste natürlich als Elektrodenmaterial Kohle oder Platin zur Anwendung gelangen. Konstruktiv nahe verwandt ist die bereits besprochene Kellnersche Anordnung (siehe Probeapparat für Gratwein S. 45), der jedoch die bipolare Schaltung fehlt, ferner der später zur Besprechung kommende Apparat von Knöfler und Gebauer, welcher aber ohne Diaphragma arbeitete. Ganz das gleiche System, ebenfalls mit bipolarer Schaltung und Diaphragmen, verwendet Schmidt für die elektrolytische Wasserzersetzung und versuchte Wünsche[1]) für die elektrolytische Chlor- und Alkaliindustrie einzuführen. Endlich finden wir bei älteren Höpfnerschen Patenten ebenfalls nahe verwandte Anordnungen.

### c) Mit innerer Hypohalogenitbildung.

Mit dieser Abteilung kommen wir zu jenen elektrolytischen Bleichverfahren, welche tatsächlich industrielle Bedeutung erlangt haben. Dies gilt sowohl von den Anordnungen mit monopolarer als bipolarer Schaltung. Die ersteren sind die zeitlich älteren und fanden in Hermite- und Stepanoffschen Konstruktionen teilweise Eingang in die Praxis, wurden jedoch von den heute nahezu ausschliesslich angewandten bipolaren Konstruktionen von Kellner, Haas und Stahl, Vogelsang, Schuckert, Golzern und Schoop im Konkurrenzkampfe verdrängt.

#### 1. Monopolare Anordnungen.

Verfahren Watt. Engl. Pat. 13755 (1851).

Der älteste, gewissermassen den Grundgedanken der heutigen Hypochloritdarstellung enthaltende Vorschlag, dürfte in dem engl. Patente Nr. 13755 Watts vom 25. September 1851 enthalten sein.[2]) In diesem Patente wird unter anderen verschiedenen Vorschlägen auch ein Apparat zur Darstellung von Hypochloriten und Chloraten beschrieben, der in Fig. 64 wiedergegeben ist. Die beiden Elektroden $E_1$ und $E_2$ sind ohne Zwischenschaltung eines Diaphragmas, die Anode zu unterst, angebracht. Man elektrolysiert bei einer 40

Beschreibung.

1) Siehe z. B. Wünsche, Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit filterpressenartig zusammengefügten und von einander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. D. R. P. 139661 vom 6. August 1901.

2) Siehe Kershaw, Fortschritte der Elektrochemie und Elektrometallurgie im Jahre 1900; The Electrician **46**. 388 und 428 (1901). Askenasy, diesbezügliches Referat in Z. f. E. Ch. VII. Nr. 63, 879 (1901). Danneel, Jahrb. d. El. Ch. VIII. 474.

bis 50 ° C. nicht übersteigenden Temperatur (höhere Temperatur begünstigt die Chloratbildung), bis die gewünschte Menge wirksamen Chlors gebildet ist. Nach dem Bleichen wird die Lauge durch erneute Elektrolyse regeneriert. Als unangreifbare Elektrode schlägt Watt Kohlenstäbe vor, die aus Lampenruss, Teer und Sirup, mit möglichster Ausschliessung aller Aschenbestandteile geformt, gepresst und geglüht werden.

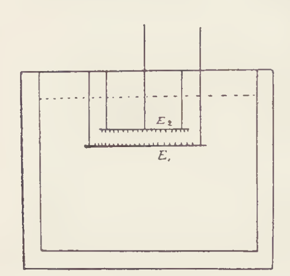



Fig. 64.

Wir finden also in diesem Vorschlage Watts, wenn auch die Temperaturgrenzen für eine praktische Anwendung zu weit gegriffen sind, den schädlichen Einfluss höherer Temperaturen auf die Hypochloritausbeute erkannt. Auch der Vorschlag, die Laugen nach der Bleiche wieder zu elektrolysieren und neuerdings an Hypochlorit anzureichern, hat sich, wie wir schon gesehen haben und auch später noch wiederholt sehen werden, sehr lange bei den Erfindern auf diesem Gebiete Geltung erhalten. Da Watt jedoch nur Primärelemente als Stromquelle kannte, war selbstredend eine industrielle Verwertung ausgeschlossen.

Der erste auf eine technische Anwendung der direkten Hypochloritbildung durch Elektrolyse hinzielende Vorschlag dürfte, abgesehen von erfolglosen Versuchen von Dobbies, Huncheson, Naudin und Bidel, von Lidoff und Tichomiroff herrühren.

Verfahren Lidoff und Tichomiroff (1882).

Im Jahre 1882 veröffentlichten[1]) die Genannten die Resultate ihrer Versuche über die Einwirkung des Stromes auf Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium und erklärten, dass derartige Verfahren für die technische Darstellung von Bleichlaugen Verwendung finden könnten. Im gleichen Jahre stellten sie auf der Industrie-Ausstellung in Moskau im Monate Mai Garne und Gewebe aus Baumwolle, Leinen und Hanf aus, welche elektrolytisch gebleicht waren und erhielten hierfür eine ehrenvolle Anerkennung. Im darauffolgenden Jahre veröffentlichten die Genannten eine kurze Broschüre über die elektrische Bleiche[2]) und stellten ihr Verfahren in der internationalen elektrischen Ausstellung in Wien aus.

In der erwähnten Broschüre geben Lidoff und Tichomiroff zunächst einen kurzen Überblick über die Bleiche im allgemeinen,

1) Journal de la Société physico-chimique russe 1882. Nr. 5.

2) Lidoff und Tichomiroff, Le blanchiment électrique des fibres végétales. Moskau 1883, bei Ries. Siehe auch Ztschr. f. El. Technik II. 1. 172. El. Chem. Ztschr. 1894—95. S. 60. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie (1896). S. 267. Minet, Traité théor. et prat. d'El. Chimie 1900. S. 428.

die durch dieselben zu entfärbenden Stoffe, beschreiben kurz die Bleiche mit Chlorkalk und prophezeien hierauf, nachdem sie die grossartige Entwickelung der elektrochemischen Chlor- und Alkaliindustrie nicht vorhersehen konnten, eine Preissteigerung des Chlors infolge des allmählichen Zurückdrängens der Leblanc-Sodafabriken durch den Ammoniaksodaprozess. Dieser Preissteigerung wollen sie mit der elektrischen Bleiche, die mit gleichbleibenden Betriebsbedingungen rechnen kann, ein Gegengewicht schaffen.

Für die elektrolytische Bildung des Hypochlorits nehmen sie als allgemeinen Vorgang die Zerlegung des Chlorides in Chlor und Alkalimetall, Überführung des Alkalimetalles durch Wasser in Hydrat unter Wasserstoffentwickelung und Einwirkung des Chlors auf das Hydrat unter Bildung von Hypochlorit, Chlorid und Wasser an.

Die genannten Verfasser erkannten schon damals, dass die Hypochloritbildung nicht in direktem Verhältnis zur Strommenge stehe, sondern von verschiedenen Nebenumständen abhängig sei. Als solche beeinflussende Faktoren führen sie an: Die Stromstärke, die Form und das Material der Elektroden, die Temperatur, die Konzentration des Elektrolyten, die Zusammensetzung des angewandten Chlorides, die Zeit und den Abstand der Elektroden.

Allgemeine Versuche.

Es ist vielleicht nicht uninteressant auf die diesbezüglichen Ausführungen der Verfasser etwas näher einzugehen, da sie sich zum grossen Teile mit unseren heutigen Anschauungen über die günstigsten Bedingungen für eine rationelle Hypochloritdarstellung decken, teilweise aber denselben widersprechen.

Die Mitteilung Lidoffs und Tichomiroffs, dass der Stromstärke (intensité du courant) ein grosser Einfluss auf die Menge des gebildeten Hypochlorits zukomme, ist nicht recht verständlich. Die genannten Autoren behaupten, dass, wenn man einen Strom von bestimmter Stärke auf ein gemessenes Volumen gesättigter Chlornatriumlösung einwirken lasse, nahezu doppelt so viel Chlorid entstehe, als wenn man den gleichen Strom in vier gleiche Teilströme teilt und dieselben auf je den vierten Teil des gleichen Flüssigkeitsvolumens einwirken lässt. Diese Behauptung wäre mit unseren heutigen Erfahrungen nur dann in Einklang zu bringen, wenn sowohl bei dem ersten Versuch als bei jedem der vier Teilversuche die gleiche Elektrodenfläche in Anwendung gekommen wäre, also der erste Versuch mit vierfacher Stromdichte gearbeitet hätte. Doch geht aus der Originalarbeit diese Annahme nicht als sicher hervor, sondern steht eher im Widerspruch mit anderen Ausführungen der Verfasser.

Als Elektrodenmaterial erkannten auch Lidoff und Tichomiroff nur Platin oder Kohle als verwendbar.

Die Grösse der Oberfläche denken sich Lidoff und Tichomiroff nach der Richtung von Einfluss auf die Ausbeute, dass, je grösser die Oberfläche, um so leichter sich gasförmiges Chlor in der Chloridlösung löse und nicht gasförmig entweiche. Die Annahme einer intermediären Lösung des Chlors ist jedenfalls irrig und liegt auch eine Missdeutung des Einflusses der Stromdichte vor.

Dass die Temperaturerhöhung die Ausbeute infolge von Chloratbildung herabdrücke, stimmt mit den jetzigen Erfahrungen vollständig überein und geben Lidoff und Tichomiroff an, dass bei ihren Versuchen bei 60 bis 80 °C das Hypochlorit nicht mehr zugenommen hätte. Die Temperaturgrenze für eine rationelle Elektrolyse mit 40 °C festzusetzen, ist nach unseren heutigen Erfahrungen zu weit gegriffen. Zutreffend erkannten schon Lidoff und Tichomiroff, dass, je konzentrierter die Lösungen sind, um so höher die Hypochloritausbeute ausfällt.

Die vergleichende Elektrolyse verschiedener Chloride ergab Lidoff und Tichomiroff das Resultat, dass Chlorkalium die besten, Chlornatrium etwas schlechtere, Chlorcalcium die schlechtesten Resultate liefert, und zwar verhalte sich die von der gleichen Stromstärke in gleichen Zeiten und unter ganz gleichen Versuchsbedingungen gelieferte Hypochloritmenge aus den drei genannten Chloriden wie 100 : 73 : 24. Als Elektrodenabstand werden 1,5 Zoll als günstigstes Maass bezeichnet.

Apparatur.

Als beste Apparatenform bezeichnen Lidoff und Tichomiroff ein zylindrisches, doppelwandiges Gefäss aus emailliertem Eisen, zwischen dessen zwei Wandungen Kühlwasser zirkuliert. Das Gefäss enthält eine aus vier, voneinander isolierten Kohlenelektroden bestehenden Rührvorrichtung. Je zwei gegenüberstehende Elektroden waren mit je einem Pole der Stromquelle verbunden. Die Verfasser schlagen auch vor, die Kohlenelektroden eventuell mit Platin zu überziehen, ebenfalls ein bei späteren Erfindern mehrfach wiederkehrender Vorschlag.

Ausübung.

Es ist eigentlich zu verwundern, dass die Vorschläge von Lidoff und Tichomiroff, die eine für den damaligen Stand der Sache schon sehr weitgehende Klarheit in der Beurteilung aufweisen, keine grössere Beachtung gefunden haben, um so mehr als der Chlorkalkpreis damals ein viel höherer war als heute. Der Hauptgrund dürfte wohl darin zu suchen sein, dass die Kohlenelektroden jedenfalls sehr geringe Haltbarkeit zeigten und dass ferner Lidoff und Tichomiroff

der ökonomische Vorteil der direkten Chlorersparnis entgangen zu sein scheint.

Verfahren Hermite D.R.P. 35549 (1884).

In der Zwischenzeit war Hermite von der direkten Bleiche abgekommen und zur Herstellung der Bleichlösungen in einem vom Bleichapparate getrennten Zersetzer übergegangen.

In seinem D.R.P. 35549 vom 24. Oktober 1884 auf ein „Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug“ [1]) verlangt Hermite folgenden Patentschutz:

Patentanspruch.

„Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug, darin bestehend, dass man einen elektrischen Strom von irgend einer Elektrizitätsquelle aus durch ein elektrolytisches Bad leitet, dessen elektrolytische Flüssigkeit aus einer Lösung von Chlormagnesium besteht, dann nach der elektrolytischen Bildung von Chlorsäure und chloriger Säure die Bleichung entweder in dem elektrolytischen Behälter selbst oder in einem besonderen Behälter vornimmt und dieselbe Flüssigkeit nach erfolgter Bleichung immer wieder von neuem elektrolysiert.“

Chemischer Vorgang.

Für die Zersetzung des Chlormagnesiums gibt Hermite die nachstehende Erklärung:

Beim Einleiten des Stromes wird das Chlormagnesium zersetzt unter Bildung von Unterchlorsäure und Magnesia. Erstere Säure spaltet sich in chlorige Säure und Chlorsäure, welche sich mit der Magnesia zu chlorsaurer und chlorigsaurer Magnesia verbinden. Diese beiden Salze werden aber von dem Strom wieder zerlegt, es entsteht wieder freie Chlorsäure und chlorige Säure, während die Magnesia an der Kathode ausfällt. Die beiden freien Säuren wirken nun entfärbend unter Sauerstoffabgabe. Das frei werdende Chlor verbindet sich mit dem auftretenden Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, welche sich mit der Magnesia wieder zu Chlormagnesium verbindet, so dass der Kreislauf von neuem beginnen kann. Hermite will den ganzen Vorgang durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:

$$2(MgCl \cdot 5HO) = 2MgCl + 10HO$$
$$2MgCl + 10HO = 2MgO + 2ClO_4 + 10H$$
$$2MgO + 2ClO_4 = MgOClO_5 + MgOClO_3$$
$$MgOClO_5 + MgOClO_3 = 2Mg + ClO_5 + ClO_3 + 2O$$
$$2Mg + 2O = 2MgO.$$

1) Vogel-Rössing, Handbuch der Elektrochemie (1891) S. 231. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie (1896) S. 267. Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern S. 85. Siehe auch Österr.-Ungar. Privilegium 36/1 vom 5. Januar 1886 und französisches Patent 164230 vom 11. September 1884.

Die Gleichungen wären also jetzt zu schreiben:

$$2\,MgCl_2 + 10\,H_2O = 2\,MgO + 2\,Cl_2O_4 + 10\,H_2$$
$$2\,MgO + 2\,Cl_2O_4 = MgCl_2O_6 + MgCl_2O_4$$
$$MgCl_2O_6 + MgCl_2O_4 = 2\,Mg + Cl_2O_5 + Cl_2O_3 + 2\,O$$
$$2\,Mg + 2\,O = 2\,MgO.$$

Analytische Belege über diese Vorgänge hat Hermite nie gegeben und ist wohl anzunehmen, dass der Hauptvorgang so wie bei der Elektrolyse der Chloralkalien in der Bildung von Hypochlorit zu suchen ist, neben einem, der kathodisch festhaftenden Magnesia entsprechenden Auftreten freien Chlors. Im übrigen werden wir in dem zweiten Teil des Gegenstandes hierauf zurückkommen.

Beschreibung.

Hermite schlägt in dem vorliegenden Patente eine Chlormagnesiumlösung von 16° B. vor. Dieselbe wird in dem, in Fig. 65

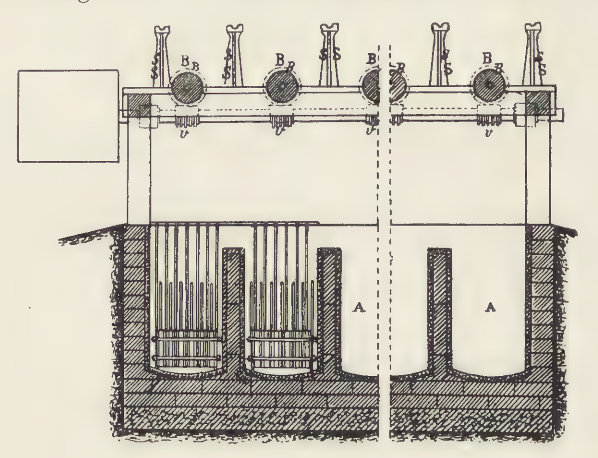



Fig. 65.

dargestellten, gemauerten Behälter *A* mittels Elektroden aus Zink und Platin zerlegt. An die Zinkelektroden ist ein Kupferstreifen angelötet, welcher mit der Hauptleitung verbunden und durch einen Überzug aus Kautschuk oder Firnis isoliert ist. Die Platinanode ist in einen Holzrahmen eingespannt und ebenfalls mit einem Kupferstreifen verlötet. Die angreifbaren Teile der Anode sind durch einen Schwefelverguss, die Zuleitung ebenfalls durch Firnis isoliert. Das Holzgestell mit den Walzen *B* dient dazu, das Bleichmaterial aufzunehmen. Die Walzen werden durch ein Getriebe und Schrauben ohne Ende *v* angetrieben. Neben jeder Walze befinden sich Träger *S*, welche dazu bestimmt sind, die Walzen aufzunehmen, wenn die zu bleichenden Faserstoffe auf dieselben gebracht oder von denselben weggenommen werden sollen.

Ausübung.

Wir haben dieses Patent Hermites nicht bei der direkten Bleiche besprochen, weil im Patentanspruch auch schon die indirekte Bleiche vorgeschlagen wird und weil wir in demselben die Grundlagen des in die Praxis übergegangenen Hermiteschen Verfahrens finden, nämlich die Anwendung von Platinanoden, Zinkkathoden und von Magnesiumchlorid als Elektrolyt.

Industriell einführbar war das Verfahren in dieser Form noch nicht. Die Ablagerung der Magnesia in einem Apparate mit ziemlich in Ruhe befindlichem Elektrolyten und in welchem die Art des Kathodenmetalls einen Polwechsel zum Abstossen des Niederschlages ausschloss, musste ja sehr rasch Widerstandserhöhungen hervorrufen.

Verfahren Hermite, Paterson u. Cooper. D.R.P. 42217 (1887).

In der Zwischenzeit erfolgte die Vereinigung Hermites mit Paterson und Cooper, und in dem, auf diese drei Namen lautenden D. R. P. 42217 vom 15. März 1887 auf eine „Einrichtung zur ununterbrochenen Zirkulation der Lösung und Reinigung der Elektrodenplatten bei dem Hermiteschen Bleichverfahren" finden wir Mittel angegeben, dem im vorstehenden Absatze erwähnten Übelstande abzuhelfen.[1])

Es werden zur Erreichung dieses Zweckes drei verschiedene Anordnungen unter Patentschutz gestellt:

Patentanspruch.

„1. Die in Rahmen befestigten nebeneinander angeordneten positiven Elektrodenscheiben in Verbindung mit den zwischen denselben sich langsam drehenden negativen Elektrodenscheiben mit den an letztere angepressten Schabern (Fig. 66 bis 73).

2. Die aus Rohren bestehenden positiven Elektroden, in welchen sich die negativen Elektrodenstangen hin- und herbewegen und hierbei mittels konischer, gespaltener Schaber gereinigt werden (Fig. 75 und 76).

3. Die den Boden oder Deckel des Troges bildenden positiven Elektroden in Verbindung mit den aus Zylindern bestehenden negativen Elektroden, welche sich über oder unter den positiven Elektroden langsam nach entgegengesetzten Richtungen drehen und gegen deren Oberfläche die Schaber angepresst werden (Fig. 76 bis 78)."

---

1) Vogel-Rössing, Handbuch der Elektrochemie (1891) S. 235. Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der chem. Technologie der Gespinstfasern S. 86. Jacobsen, Repertorium 1888. I. 71. Die Chemische Industrie XI. S. 258. Auszüge aus den Patentschriften, Berlin 1888. S. 120. Siehe auch: Englisches Patent 3987/86. Österr.-Ungar. Privilegium 39/2183 vom 15. Januar 1889. U. S. A. P. 378681 vom 28. Februar 1888. Franz. Patent 181832 vom 26. Februar 1887.

Beschreibung.

In den Figuren 66 bis 73 bezeichnet *A* einen Trog aus Schiefer, Zement oder irgend einem anderen entsprechenden Material, in welchen die Chlormagnesiumlösung bei *B* einströmt und bei *C* austritt, so dass der Elektrolyt in fortwährender Bewegung sich befindet. Die Anoden *D* bestehen aus dünnen Platinblechen, welche von einem Rahmen aus nichtleitendem Material, wie Schiefer, Glas, Elfenbein, Holzstoff, gebranntem Ton usw. getragen werden. Dieser Rahmen kann aus zwei dünnen mit Löchern versehenen Platten bestehen,

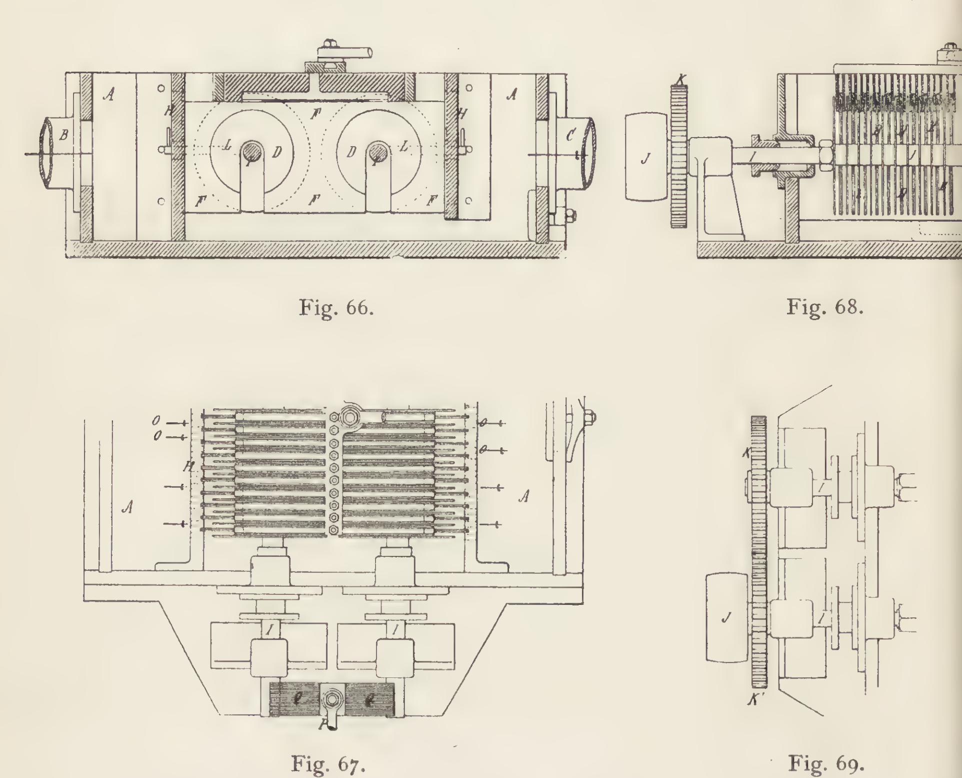


Fig. 66. Fig. 68.

Fig. 67. Fig. 69.

zwischen welche die Platinbleche eingeschraubt werden. Der obere Teil dieses Rahmens *F* bildet eine isolierende Hülle für eine Metallschiene, in welche der obere Rand der Platinscheibe eingelassen ist. Alle diese Kontaktschienen sind durch die Längsstange *G* mit dem positiven Pol der Elektrizitätsquelle verbunden. Die positive Elektrode kann auch aus einem, mit einem Platinüberzug versehenen Isolator bestehen. Die Anoden lassen sich in Nuten der Träger *H* ein- und ausschieben, wenn ihre Verbindung mit der Stange *G* gelöst wird.

Die Kathode *E* besteht aus einer Anzahl kreisförmiger Zinkscheiben, welche grösser als die Platinplatten sind und auf den Wellen *II* befestigt werden. Diese Wellen drehen sich langsam in der angedeuteten Pfeilrichtung durch Vermittelung der Riemenscheibe *J* und der Räder *KK*. Die aus Zink oder verzinktem Metall bestehenden Wellen *I* sind, wie in Fig. 67 ersichtlich, durch die Kontaktbürsten *QQ* mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Gegen die Kathoden werden durch eine Feder oder ein

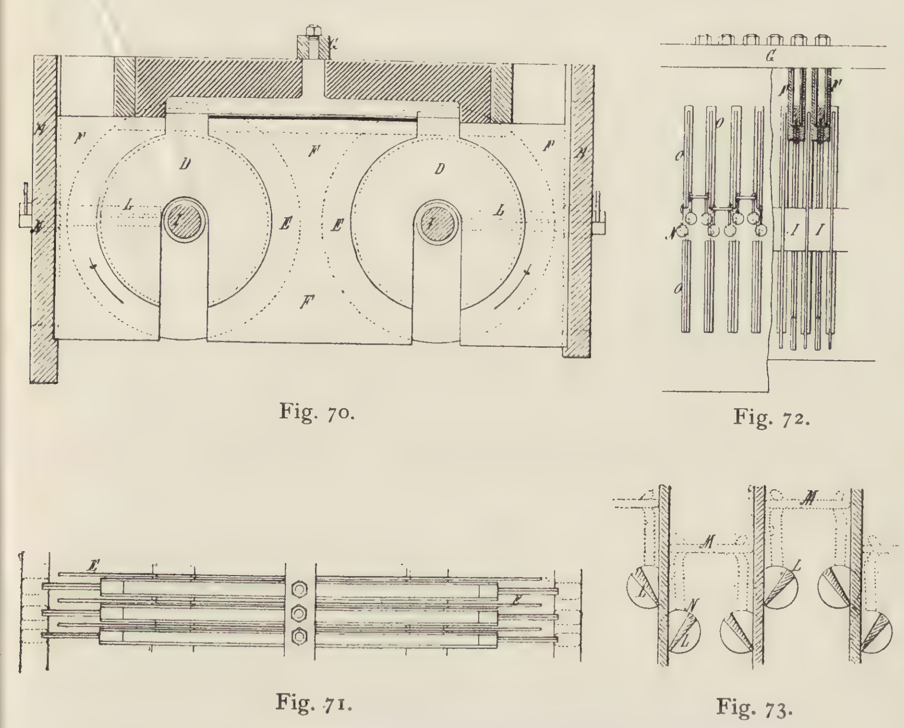


Fig. 70. Fig. 72.

Fig. 71. Fig. 73.

Gummiband die Schneiden der in Fig. 73 dargestellten Schaber angepresst. Diese Schaber werden von den Trägern *H* unterstützt und sind in die Löcher *N*, siehe Fig. 72 und 73, eingepasst. Der Niederschlag von Magnesiumoxyd wird dadurch kontinuierlich entfernt und wieder mit dem Elektrolyten vermischt. Die Träger *H* sind den Zinkplatten gegenüber mit den Schlitzen *OO*, siehe Fig. 67, versehen, wodurch die Zirkulation eine vollständige wird.

Die Anordnung des zweiten Patentanspruches ist aus den Figuren 74 und 75 ersichtlich.

*A* bezeichnet wieder das Gefäss, in welches bei *B* und *C* der Elektrolyt ein- und ausströmt. Die positive Elektrode besteht aus

Platinröhren *D* von beliebigem Querschnitt, oder aus einer in einem nichtleitenden Rohr angebrachten Platte oder aus einem, am inneren Mantel verplatinierten Rohre aus nichtleitendem Material. Die Platinrohre sind mittels der Querstange *E* aneinander befestigt und bei *F* an die positive Leitung angeschlossen. Die Kathoden sind Zinkstäbe *G* von beliebigem, der Anodenform angepasstem Querschnitt, welche die Zersetzungsrohre beinahe ausfüllen. Zwischen den Elektroden zirkuliert der Elektrolyt. Die Kathode wird durch die Riemenscheibe *I* und die Kurbel *H* angetrieben und steht durch die Kontaktbürste *L* mit

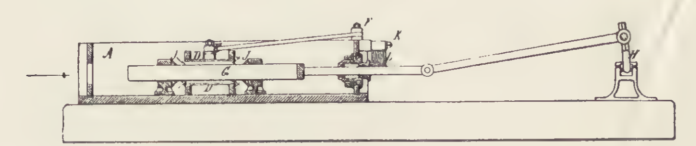


Fig. 74.

dem negativen Pol *K* in Verbindung. Bei der Bewegung der Kathode durch das Anodenrohr wird sie durch Zink- oder Gummischaber *J* gereinigt. Die Kathode kann auch durch Zinkdrahtbürsten gereinigt

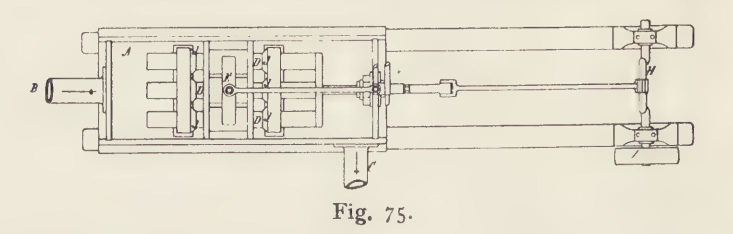


Fig. 75.

werden. In Fig. 75 sind bloss drei Elektrodenpaare angedeutet, doch können dieselben natürlich auch in beliebiger Anzahl zur Anwendung gelangen.

Die Figuren 76 bis 78 zeigen die Anordnungen des dritten Patentanspruches.

In den Trog *A* strömt wieder der Elektrolyt ununterbrochen bei *B* ein und bei *C* aus. *D* ist der positive Pol der Stromquelle, *E* das mit den Klötzen *F* verbundene Platinblech. Die Enden der Anoden gehen, wie in Fig. 76 dargestellt, durch den Boden des Troges durch. Die Platinbleche sind auf einem entsprechenden nichtleitenden Körper befestigt.

Die Kathoden werden von den Zinkzylindern *G* gebildet. Diese sind mit radialen Armen *I* versehen, welche mit der Nabe aus einem Stück gegossen sind. Die Zinkwellen *HH*, welche diese Zylinder tragen, sind wieder durch Kontaktbürsten *KK* mit dem negativen

Pol $J$ der Stromquelle verbunden. Die Zylinder werden durch die Riemenscheibe $L$ und die Zahnräder $M$ in der Pfeilrichtung gedreht. Die Schaber $NN$ werden durch Federn oder Gegengewichte an die Zinkzylinder angedrückt.

Obwohl wir in dem eben besprochenen Patente u. z. speziell in dem ersten Anspruch die konstruktiven Grundlagen der von Hermite in die Praxis eingeführten Elektrolyseure finden, wollen wir

Fig. 76.

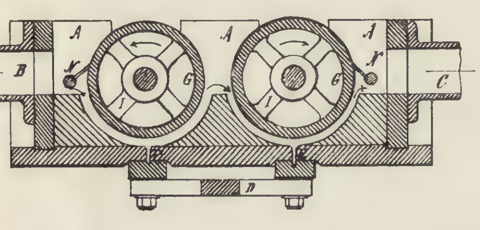
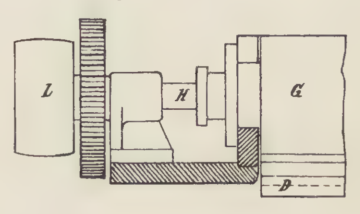



Fig. 78.



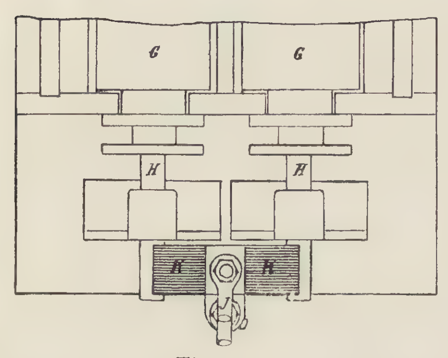




Fig. 77.

doch, des besseren Zusammenhanges wegen, zunächst zwei weitere Patente desselben Erfinders besprechen, ehe wir uns der Anwendung dieses, seinerzeit viel Aufsehen erregenden Verfahrens zuwenden.

Verfahren Hermite, Paterson und Cooper D. R. P. 42 455 (1887).

In dem auf den Namen Hermite, Paterson und Cooper lautenden D. R. P. 42455 vom 9. März 1887[1]) auf einen „Apparat zur Herstellung von Lösungen zum Bleichen durch Elektrolyse“, wurden nachstehende Ansprüche unter Patentschutz gestellt:

Patentanspruch.

„1. Ein Apparat zur Herstellung von Lösungen zum Bleichen durch Elektrolyse, bestehend aus einem Behälter, der durch eine Wand in zwei Abteilungen geteilt ist, von denen die eine mit einer Gruppe von Elektroden und einer freien Öffnung versehen ist, während die andere eine archimedische Schraube in einem Rohre enthält, welch letztere von der Hauptwelle aus in Rotation versetzt wird, um eine kontinuierliche Zirkulation der Lösung von einer Abteilung zu der andern und zwischen den Elementen zu bewirken.

---

1) Vogel-Rössing, Handbuch der Elektrochemie (1891) S. 237. Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern S. 87.

2. An dem im Anspruch 1 angegebenen Apparate die Montierung der positiven Elektroden oder Platinelemente in einem Blocke und ihre Isolierung mittels des isolierenden Materiales.

3. An dem im Anspruch 1 angegebenen Apparate Schabmesser, welche in dem Gestelle montiert und mittels Ringen aus Kautschuk oder ähnlichem Materiale paarweise verbunden sind und von der gekröpften Hauptwelle aus auf und ab bewegt werden.

4. Der in Anspruch 1 angegebene Apparat in Kombination mit einer Bleichbatterie oder einem anderen Behälter, in welchem die Lösung benutzt wird, deren Verbindung durch Rohre hergestellt ist, um eine Zirkulation der Lösung zwischen beiden Apparaten herzustellen."

Beschreibung.

Der in Fig. 79 dargestellte Apparat besteht aus einem Behälter $A$ aus Ton, Stein oder Glas und ist durch eine Wand, welche mit zwei Öffnungen versehen ist, in zwei Abteilungen geteilt. Die obere dieser Öffnungen bringt die Abteilung, in welcher sich die Elektroden befinden, in freie Verbindung mit der nebenan befindlichen Abteilung. Die im unteren Teile befindliche Öffnung enthält ein Rohr mit einem Sieb $d$, welches Rohr eine auf der Welle $d^3$ befestigte und durch die Lager- und Stopfbüchsen $d^2$ und $d^4$ getragene Schraube oder Schnecke $D$ enthält. Die Welle $d^3$ trägt eine Schnurscheibe $Y$, deren Schnur gleichzeitig auch über die Transmissionswelle $X$ und um die Rolle $E$ läuft, welche auf der von Lagern getragenen und mit Voll- und Leerscheibe versehenen gekröpften Hauptwelle befestigt ist. Die Elektroden $C$ sind von den Wänden $c^2$ umgeben, welche den Zweck haben, die zu elektrolysierende Lösung um und durch die zwischen den positiven und negativen Elektroden sich befindenden Räume zu leiten.

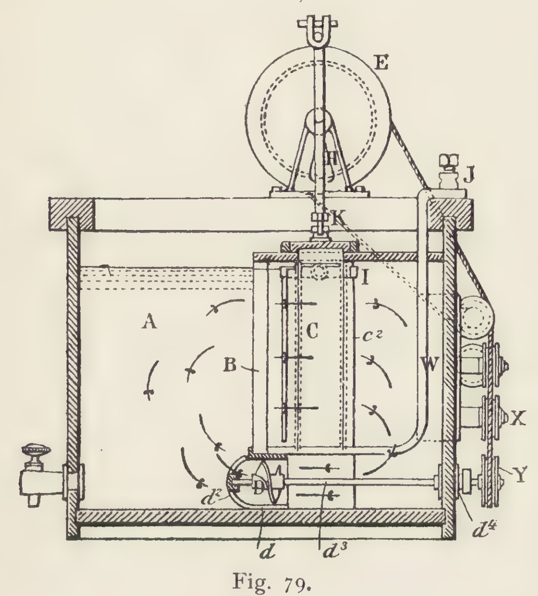


Fig. 79.

Die Platinelektroden werden zu einem parallel geschalteten System in der Weise verbunden, dass die einzelnen Anodenblätter durch den Deckel des Kastens durchgehen, in passender Entfernung voneinander gehalten werden, über den Deckel eine Sandschicht

gestreut, darauf die den Kontakt bildende Metallschmelze gegossen und hierauf nach Entfernung des Sandes der übrig bleibende Hohlraum durch eine geschmolzene Isoliersubstanz ausgefüllt wird. An den Kathoden schaben Messer, deren je ein Paar an dem freien Ende durch einen Kautschukring zusammengepresst wird. Der Rahmen, welcher die Schabmesser enthält, wird durch die Rotation der gekröpften Welle in eine senkrechte Auf- und Abbewegung versetzt. Durch die mittels der Schraube *D* bewirkte ununterbrochene Zirkulation des Elektrolyten werden einerseits örtliche Gasansammlungen vermieden, andererseits das Magnesiumoxyd, welches von der Kathode abgeschabt wird, leichter gelöst.

Verfahren Hermite, Paterson und Cooper D. R. P. 49851 (1889).

Endlich dehnen Hermite, Paterson und Cooper in ihrem D. R. P. 49851 vom 19. Juni 1889 auf eine „Neuerung im Verfahren des Bleichens von Textilstoffen und Papierzeug“ ihre Schutzansprüche auf die Anwendung gemischter, Chlormagnesium enthaltender Elektrolyte aus.[1])

Patentanspruch.

Patentanspruch:

„Zur Durchführung des durch Patent Nr. 35549 geschützten Verfahrens zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug: ein Bleichbad, bestehend aus einer wässrigen Lösung von der Dichte 1,030 von 1 Gewichtsteil Chlormagnesium und 4 Gewichtsteilen Chlornatrium oder einer 5 bis 6 prozentigen wässrigen Lösung des natürlich oder künstlich hergestellten Doppelchlorides von Magnesium und Kalium (Carnallit) und Elektrolysieren dieser Bäder unter Zusatz einer kleinen Menge Magnesia während des Elektrolysierens.“

Beschreibung.

Die Erfinder geben als Hauptgrund für diese Abänderung im Verfahren den Umstand an, dass bei der Elektrolyse durch die kathodisch gebildete Natronlauge gelatinöse Magnesia gefällt werde, welche sich leichter im Elektrolyten wieder löse, als das nach den früheren Vorschlägen an der Kathode gefällte feste Magnesiumoxyd. Das Verfahren zielt also vor allem auf eine Verminderung des Widerstandes im Zersetzer ab. Die während der Elektrolyse zuzusetzende Magnesia wird durch Fällung von Chlormagnesium mit Kalk und Waschen des Niederschlages behufs Entfernung des anhaftenden Chlorcalciums hergestellt.

---

1) Siehe auch: Öst.-Ung. Priv. 39/3329 vom 14. Dezember 1889. U. S. A. P. 379465 vom 13. März 1888. Belgisches Patent 91974 vom 12. September 1890. Ferner: Ahrens, Handbuch der Elektrochemie (1896) S. 267. Vogel-Rössing, Handbuch der Elektrochemie (1891) S. 240. Jacobsen, Repertorium 1890 I. S. 91. Die Chemische Industrie XIII. S. 375. Industrieblätter von Jacobsen 1890 S. 222.

Industrielle Ausübung des Hermiteschen Bleichverfahrens.

In den zuletzt besprochenen drei Hermiteschen Patenten finden wir alle Unterlagen, die sowohl von konstruktiver als elektrochemischer Seite für die Einführung des Verfahrens in die Praxis als Basis gedient haben.

Apparatur.

Bezüglich der am meisten in die Praxis eingeführten Apparatentyps müssen wir uns wohl auf die Literaturangaben[1]) verlassen, da Hermite trotz wiederholten Ersuchens seitens des Verfassers keine näheren diesbezüglichen Mitteilungen machte. Er grollt wohl der

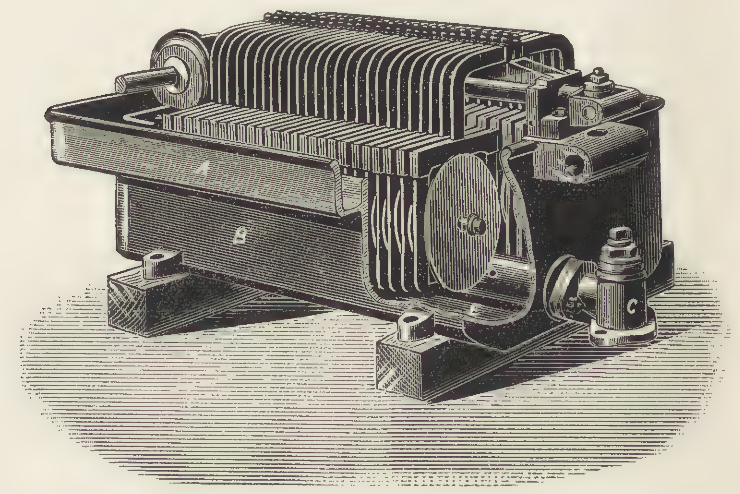



Fig. 80.

elektrischen Bleiche, die seine Bestrebungen durch die neueren bipolaren Apparatentyps überholt hat.

Fig. 80 zeigt eine perspektivische Ansicht des Apparates, Fig. 81 einen schematischen Schnitt. Das Reservoir besteht aus einem gusseisernen galvanisierten Gefäss, welches am Boden ein mit zahlreichen

---

1) Elektrot. Anz. 1889. S. 97 und 167. Elektrochem. Zschft. 1890. S. 690. L. J. Matos, Journ. of the Franklin Institute 1894. S. 177. Elektrot. Anz. 1891. S. 185 und 1895 S. 533. Jacobsen, Repertorium 1890 I. 161. Wochenschr. des nied.-österr. Gewerbe-Vereins **31** S. 113. Tailfer, Traité de blanchiment S. 394. Becker, Manuel d'électrochimie S. 384. Minet: Traité théor. et prat. d'El. Ch. 1900. S. 429. Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 155. Revue Générale des Matières colorantes VII. S. 108. Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 484. Electr. Rev. 15. Juni 1901. L'Ind. électr.-chim. IV. S. 101. Chem. Ztg. Rep. 1901. S. 75. Elektroch. Zschft. VII. S. 263.

Löchern versehenes Rohr enthält, in welches durch einen Zinkhahn der Elektrolyt einströmt. Der obere Rand des Gefässes ist doppelwandig und bildet einen Kanal, in welchen der Elektrolyt übersteigt und durch eine Rohrleitung zu den Bleichgefässen strömt, aus welchen er nach erfolgter Abgabe des Sauerstoffs zum Elektrolyseur zurückkehrt. Dieser Kreislauf bleibt konstant erhalten. Die Kathoden bestehen aus einer Anzahl runder Zinkscheiben, welche auf zwei in langsamer Drehung befindlichen Wellen aufgereiht sind. Zwischen je zwei Zinkscheiben sind die in Fig. 82 dargestellten Anoden angebracht. Dieselben bestehen aus einem Platindrahtgewebe, welchem durch einen Ebonitrahmen die erforderliche Festigkeit gegeben wird. Der obere Teil der Netze ist an ein Bleistück angelötet und sind Blei und Lötstelle vollständig isoliert.

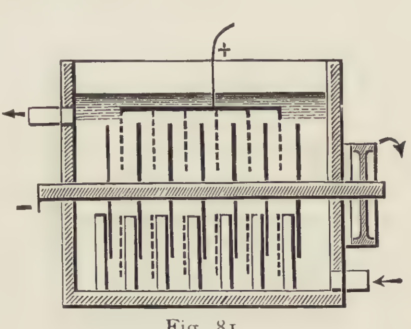
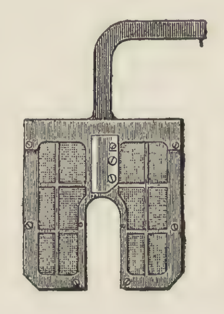


Fig. 81.

Jeder Bleistreifen ist mit einer, der Länge nach über den Elektrolyseur gelegten Kupferstange leitend verbunden. Der Kontakt wird durch eine Klemmvorrichtung bewirkt, welche es erlaubt, während des Betriebes jede Elektrode ohne Störung auswechseln zu können. Die Kupferleitung, an welche die Anoden angeschlossen sind, ist direkt mit der positiven Stromleitung verbunden. Zur Reinhaltung der Kathoden sind biegsame Ebonitschaber an den Anoden befestigt, welche an die Zinkkathoden anfedern. Am Boden des Elektrolyseurs ist ein Ablasshahn für Reinigungszwecke angebracht. Werden mehrere Elektrolyseure benötigt, so werden sie auf Spannung geschaltet.


Fig. 82.

Die Apparate waren gewöhnlich für eine Stromstärke von 1000 bis 1200 A. bei 6 Volt Spannung gebaut. In die Stromleitungen wurden natürlich die entsprechenden Messinstrumente eingeschaltet. Die Apparate sollten keine spezielle Wartung beanspruchen, nur alle Monate eine Reinigung erfordern und keinen praktisch ins Gewicht fallenden Elektrodenverschleiss aufweisen.

Herstellung der Magnesia.

Wie aus dem früher besprochenen D. R. P. Nr. 49851 hervorgeht, setzte Hermite dem Elektrolyten eine geringe Menge gefällter Magnesia zu, jedenfalls um sofort das anodisch frei werdende Chlor zu binden. Diese Magnesia wurde nach zwei Methoden hergestellt:

1. In ein bis zur Hälfte mit konzentrierter Chlormagnesiumlösung gefülltes Gefäss wird die erforderliche Menge Kalkmilch gegegossen. Die Magnesia fällt aus nach der Gleichung:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2.$$

Die gelatinöse Magnesia wird absetzen gelassen, die klare Lösung von Chlorcalcium abgetrennt, der Niederschlag zwei bis dreimal gut gewaschen und jedesmal wieder absetzen gelassen. Die Kalkmilch wird in einer mit sehr feinem Gewebe überzogenen Waschtrommel bereitet, so dass alle gröberen Teile, Sand usw. aus dem Kalk in der Waschtrommel zurückbleiben.

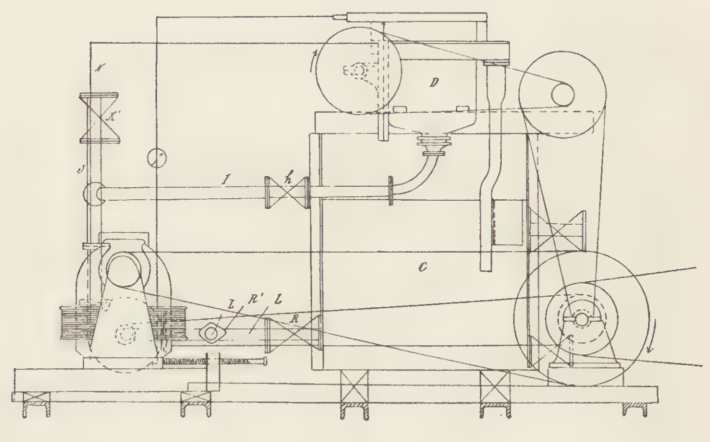


Fig. 83.

2. Man fällt eine konzentrierte Lösung von Chlormagnesium mit einer Ätznatronlösung:

$$MgCl_2 + 2\,NaOH = Mg(OH)_2 + 2\,NaCl.$$

Die Ätznatronlösung ist so zu bemessen, dass ein kleiner Überschuss von Chlormagnesium ungefällt bleibt. Diese zweite Methode ist vorzuziehen, da das vom Magnesianiederschlage zurückgehaltene Chlornatrium nicht herausgewaschen zu werden braucht.

Transportable Apparate.

Für kleinere Installationen, insbesondere für Textilzwecke und für Desinfektionsanlagen konstruierte Hermite auch transportable Apparate, welche Stromquelle, Reservoir, Elektrolyseur usw. zusammengebaut enthielten. Solche Zusammenstellungen wurden der „Société d'exploitation des Procédés Hermite" auch durch das Zusatzpatent vom 18. Dezember 1892 zum französischen Hauptpatent Nr. 181832 vom 26. Februar 1887 geschützt.

Eine solche, auf einem soliden Eisengerüst montierte kompendiöse Anordnung zeigen die Figuren 83 und 84 im Grund- und Aufriss.

In denselben bezeichnet *A* die Dynamomaschine mit den entsprechenden Mess- und Regulierapparaten, *B* die Pumpe mit ihren Rohrleitungen und Hähnen, *C* das Reservoir, welches den Elektrolyseur *D* trägt. Von der Hauptriemenscheibe *F* werden die verschiedenen Apparate angetrieben. Die Rohrleitung *H*, welche die Saugleitung mit dem Reservoir *C* verbindet, enthält die Abzweigung *L*. Mittels der Hähne $KK^1$ kann entweder in das Reservoir, oder an

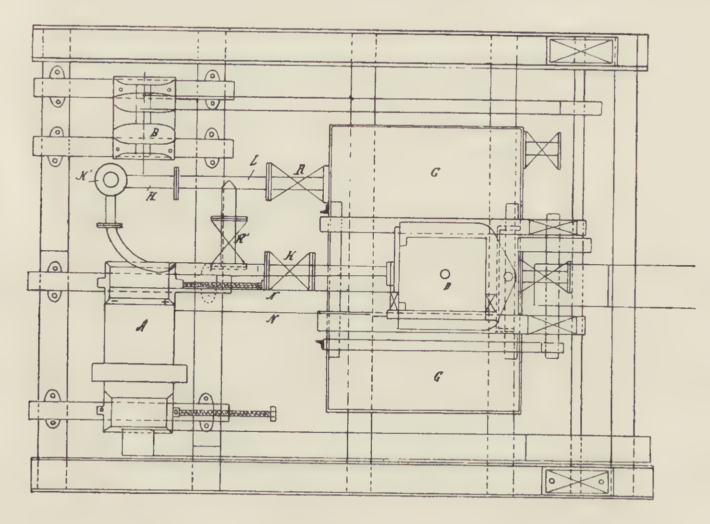


Fig. 84.

die Verbrauchsstelle gepumpt werden. Zu dem gleichen Zwecke dient die Leitung *I* mit der Abzweigung *J*. *N* sind die Stromleitungen. Der Auslauf des Elektrolyten aus dem Apparat erfolgt entweder nach dem Reservoir *C* oder nach der Verbrauchsstelle. Eine perspektivische Ansicht eines analogen Apparates mit zwei Vorratsreservoiren zeigt Fig. 85.[1])

Die Anlage wurde von einem Strassenlokomobile von 7 HP. betrieben, welche Kraftquelle jedoch nicht nur zum Antrieb der Dynamo für die Elektrolyse, sondern auch zum Pumpen des Seewassers aus den Wasserkarren und der fertigen Lösung aus *B* und *C* in erhöhte Sammelbecken diente. Die Reservoire *B* und *C* enthielten jedes etwa 1000 l. Der Strom von 6 Volt 250 Amp. wurde durch ein Voltmeter und ein Ampèremeter gemessen. Die Instrumente

1) Becker; Traité d'électrochimie, S. 389.

waren vor dem Behälter $B$ angebracht und wurden am Ende der Versuche durch Normalinstrumente überprüft. Die Dynamo hatte

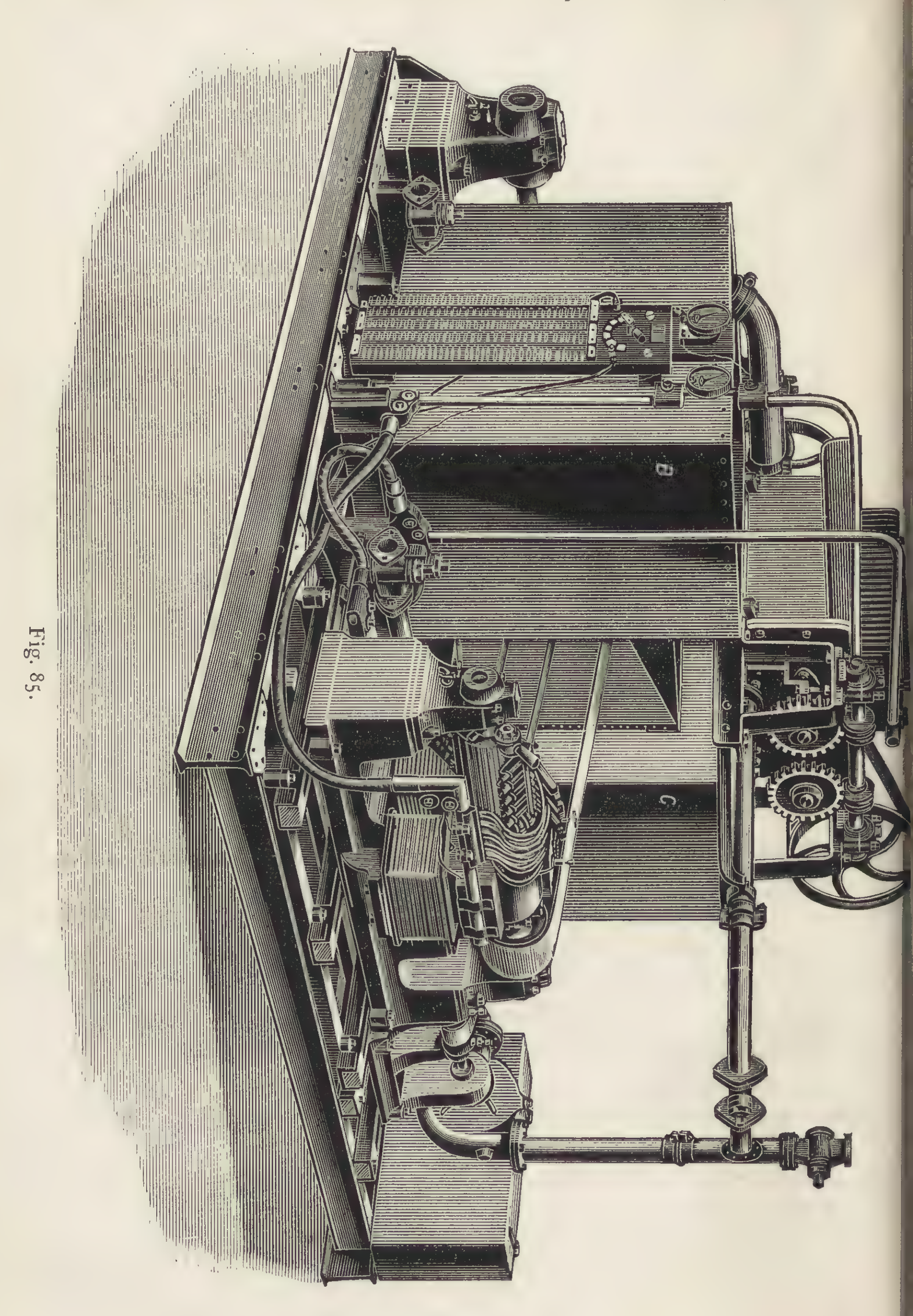


Fig. 85.

Nebenschlusswickelung und wurden die Hauptkabel zu dem ca. 50 l enthaltenden Elektrolyseur geführt.

Solche transportable Apparate benützte Hermite speziell für die Herstellung von Desinfektionslaugen aus Meerwasser.

Strom-ausbeute.

Roscoë und Lund haben einige Nutzeffektsbestimmungen über den Apparat veröffentlicht, bei welchen 750 l Meerwasser mit 250 Amp. und 6,1 Volt zerlegt wurden.[1])

Tabelle III.

| Nach Minuten | Chlor pro Liter g | Total g | Theorie g (1,323 g pro $A^h$) | Stromausbeute |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,085 | 63,7 | 82,7 | 77 % |
| 30 | 0,168 | 126 | 165 | 76 „ |
| 45 | 0,246 | 184,5 | 248 | 74 „ |
| 75 | 0,400 | 300 | 413,5 | 72 „ |
| 90 | 0,470 | 353 | 496 | 71 „ |
| 105 | 0,534 | 400,5 | 579 | 69 „ |

Tabelle IV.

| Nach Stunden | Chlor pro Liter g | Total g | Theorie g | Stromausbeute |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,253 | 189,8 | 331 | 87 % |
| 2 | 0,446 | 335 | 662 | 51 „ |
| 2,5 | 0,520 | 390 | 827 | 47 „ |
| 3,5 | 0,637 | 478 | 1158 | 41 „ |
| 4,5 | 0,754 | 566 | 1489 | 38 „ |
| 6 | 0,966 | 725 | 1986 | 36 „ |
| 7 | 1,136 | 852 | 2317 | 37 „ |

Aus den beiden Tabellen ergeben sich die in Fig. 86 dargestellten Kurven für die Stromausbeute.

Natürlich waren bei konzentrierten Lösungen die Ausbeuten bedeutend besser. Eine 5 prozentige Chlormagnesiumlösung soll bei Gehalten von 4 bis 5 g aktivem Chlor pro Liter Stromausbeuten von ca. 60 Prozent ergeben haben. Es entspräche dies also bei 6 Volt Spannung einem Kraftaufwand von nicht ganz 8 $Kw^h$ pro kg aktives Chlor.

Haltbarkeit der Lösung.

Aus den Versuchen von Roscoë und Lund lässt sich auch ein genaues Bild über die Haltbarkeit der Hermiteschen Hypochloritlösungen gewinnen, wobei die Zahlen allerdings, wie in den

1) P. Schoop, Elektrische Bleicherei (1900) S. 6. Zschft. f. El. Ch. 1895—96. S. 71 und 88.

vorstehenden Tabellen, ebenfalls nur für Meerwasser, also für verdünnten Elektrolyten gelten.

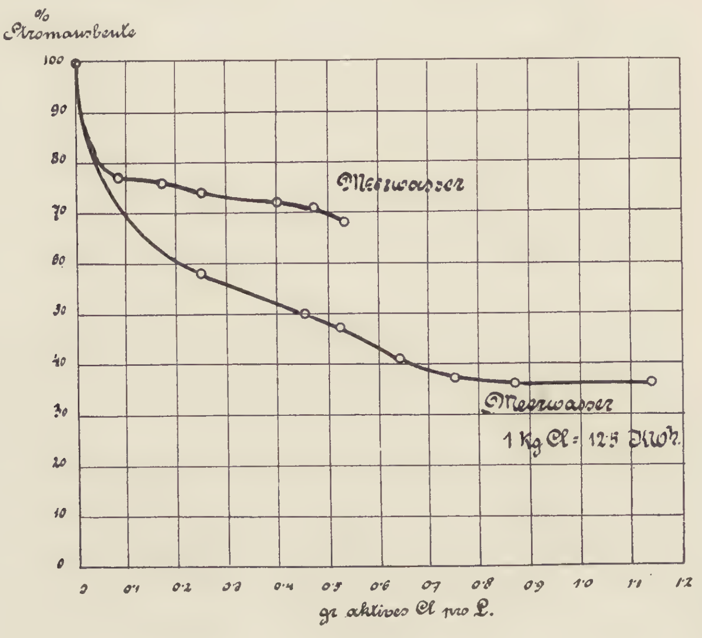



Fig. 86.

Aus den zahlreichen Versuchsresultaten seien die instruktivsten in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle V.

| Wann untersucht | Gramm aktives Chlor im Liter nach bestimmten Zeitintervallen | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| sofort . . . . . . | 0,520 | 0,637 | 0,683 | 0,754 | 0,888 | 1,047 | 1,136 |
| nach 1 Tag . . . . | 0,049 | 0,226 | 0,364 | 0,495 | 0,739 | 0,975 | 1,086 |
| „ 2 Tagen . . . | 0,026 | 0,198 | 0,340 | 0,474 | 0,718 | 0,906 | 1,044 |
| „ 5 „ . . . | 0,007 | 0,198 | 0,338 | 0,471 | 0,700 | 0,892 | 0,984 |
| „ 8 „ . . . | 0,005 | 0,198 | 0,336 | 0,456 | 0,658 | 0,835 | 0,902 |
| „ 22 „ . . . | 0,003 | 0,193 | 0,308 | 0,403 | 0,534 | 0,626 | 0,658 |
| „ 46 „ . . . | 0,002 | 0,182 | 0,272 | 0,340 | 0,421 | 0,463 | 0,481 |
| Prozente Verlust am 1. Tag . . . . | 90,4 % | 64,5 % | 46,6 % | 34,4 % | 16,8 % | 6,9 % | 4,4 % |

Die Beständigkeit der Lösungen ist auf Grund der obigen Zahlen in dem nachstehenden Kurvenbild, Fig. 87, dargestellt.

Diese Versuchsreihe zeigt, wie bedeutend die Haltbarkeit der Hermiteschen Bleichlaugen mit dem steigenden Anfangsgehalt an aktivem Chlor zunimmt, allerdings auf Kosten sehr rasch ansteigender Betriebsauslagen infolge des rapiden Sinkens der Stromausbeute.

Ausübung in der Papierindustrie.

Wir wollen nun zur Besprechung des Hermiteschen Systems in der Papierindustrie übergehen, auf welchem Gebiete das Verfahren ja vorübergehend die grösste Anwendung gefunden hat.

Als Elektrolyt wurde nach den Literaturangaben[1]) in der

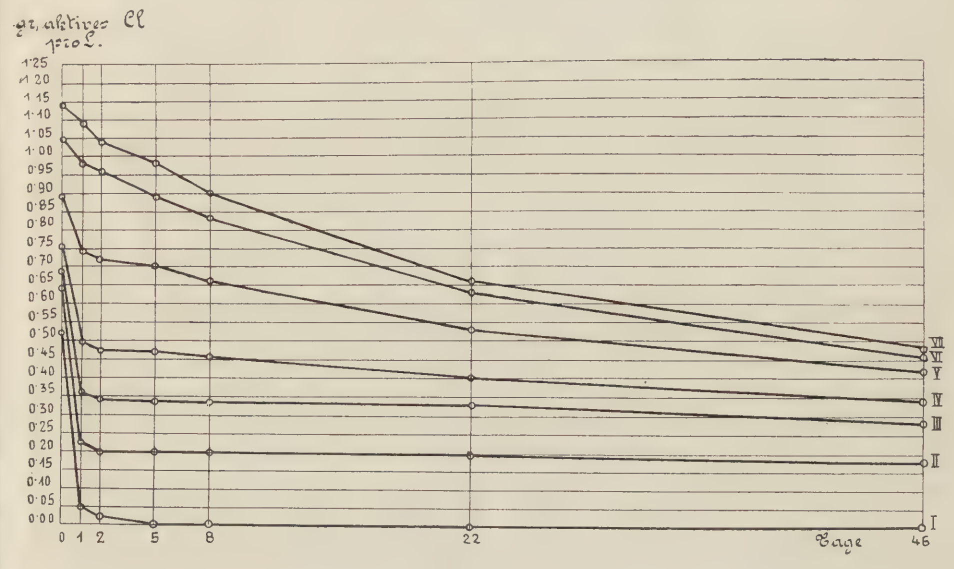



Fig. 87.

späteren vollkommeneren Ausführung des Verfahrens eine Lösung, welche 5 Prozent Chlornatrium und 0,5 Prozent Chlormagnesium enthielt, angewendet. Eine schematische Skizze einer Bleichanlage in einer Papierfabrik zeigt Fig. 88.

Der Elektrolyt wird in dem Reservoir *A* bereitet, fliesst von dort durch einen oder mehrere Elektrolyseure *B* der beschriebenen Konstruktion, und reichert sich hier an aktivem Chlor an. Von hier gelangt die Lösung in die Bleichholländer *C*. Der in die Bleichholländer eingetragene Stoff muss zur Vermeidung einer Verdünnung vor dem Eintragen durch eine Stoffpresse gegangen sein. Die Waschtrommel *D* schöpft die verbrauchte Lösung in den Behälter *E*, aus welchem sie durch die Pumpe *J* wieder in den Speisebehälter *A*

1) Becker, Manuel d'électrochimie 396. Hölbling, Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) 155.

gehoben wird. Sobald der Stoff einen bestimmten Bleichgrad erreicht hat, wird er samt der Lösung in den Behälter *G* zur Nachbleiche abgelassen. Von hier kommt das Bleichgut auf die Stoffpresse *H*. Die abgepresste Lösung geht ebenfalls nach *E* und wird mit der von der Waschtrommel geförderten Lösung vereinigt.

Fig. 89 zeigt einen detaillierteren Schnitt einer Installation in einer Papierfabrik[1]). *A* ist der Verteilungskasten, aus welchem der Elektrolyt in die Zersetzer einfliesst, *C* die Dynamomaschine. Die

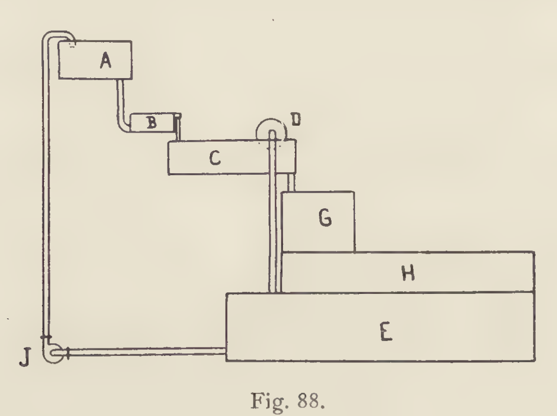



Fig. 88.

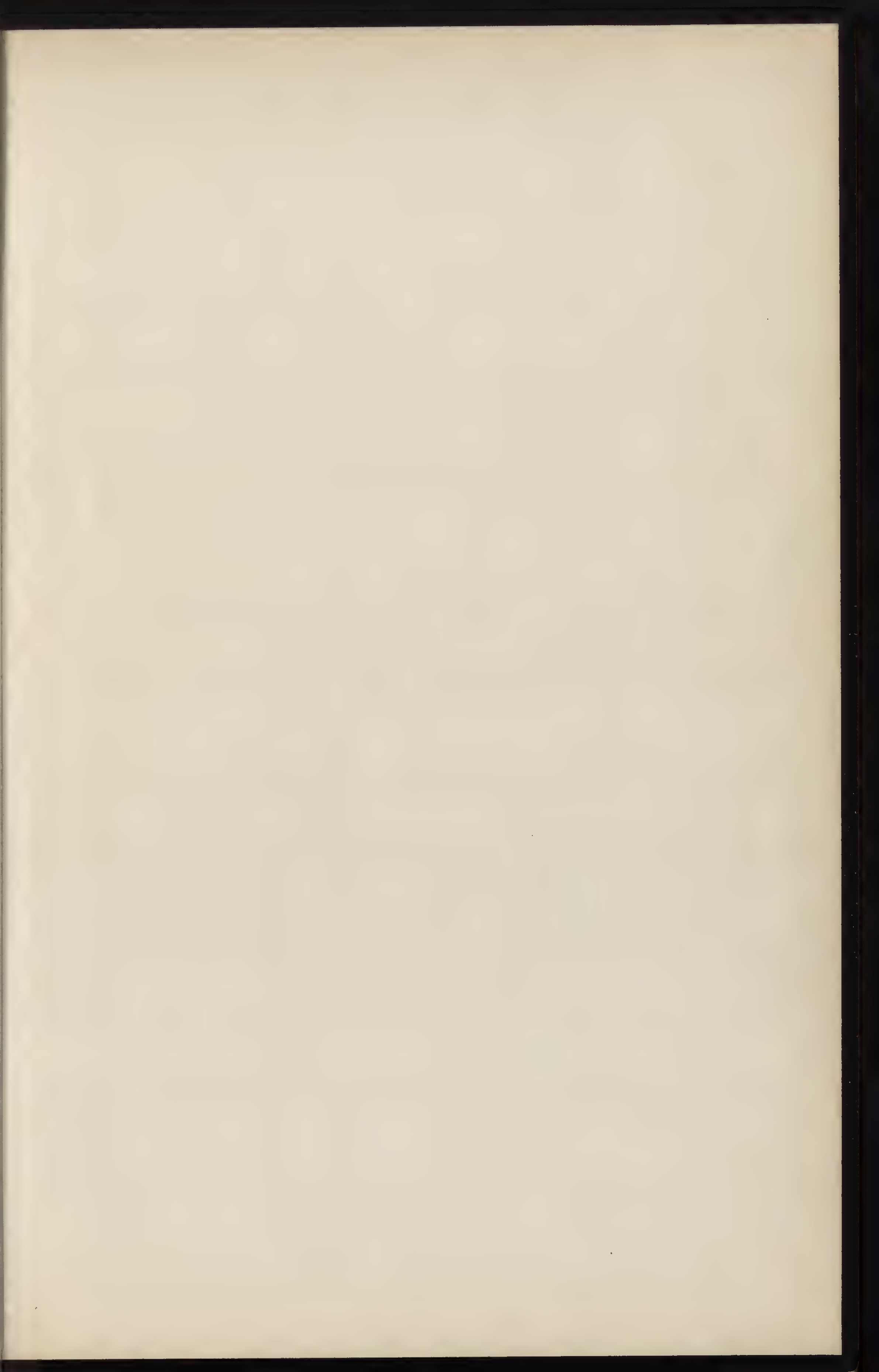
Holzrinne *D* führt die elektrolysierte Lösung teils in den Bleichholländer *E*, teils in das Vorratsgefäss *G*. Die von der Waschtrommel *F* gehobene Lösung läuft ebenfalls nach *G*. Die Pumpe *H* hebt aus *G* die Lösung wieder zum Verteilungsgefäss hinauf. Der gebleichte Stoff geht in das Reservoir *I*, von da über die Stoffpresse *J* und die hiervon ablaufende Lösung wird durch die Pumpe *K* ebenfalls nach *A* gehoben.

Der Liebenswürdigkeit einer Papierfabrik, welche das Hermitesche Bleichverfahren vorübergehend anwandte, verdankt der Verfasser die Originalpläne einer wirklich ausgeführten Anlage, welche des historischen Interesses halber und wegen der Details in der Disposition in Fig. 90 wiedergegeben werden. Dieselben sind an Hand der beigedruckten Legende ohne weiteres verständlich.

Salzverbrauch.

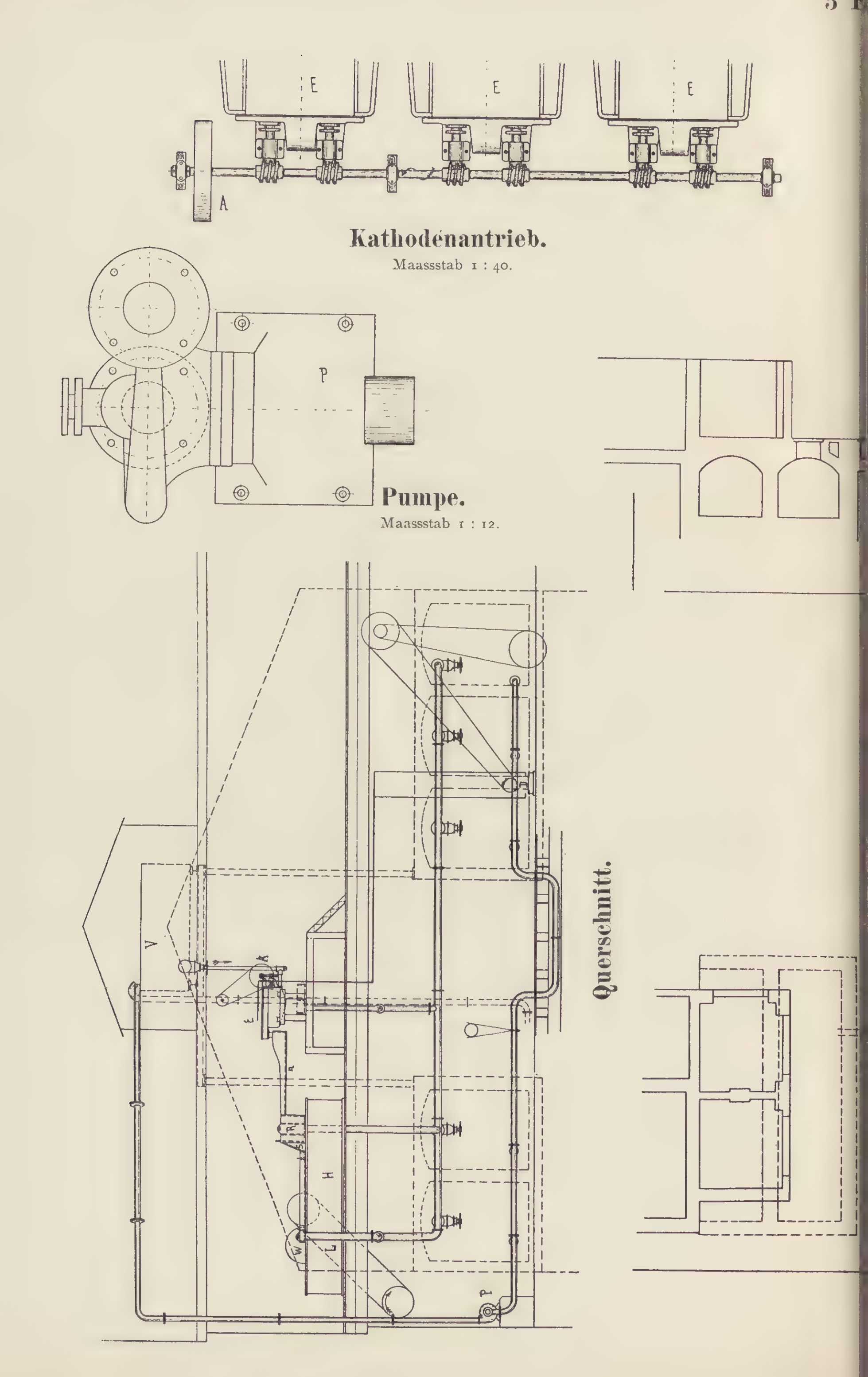
Über den Salzverbrauch finden wir folgende Angaben: Unter der Annahme, dass der über die Stoffpresse gegangene Stoff 60 Prozent Wasser enthält, gehen auf 100 kg getrockneten Stoff 150 kg Lösung verloren. Da der Elektrolyt 5 Prozent Chlornatrium und 0,5 Prozent Chlormagnesium enthielt, so würde sich auf 100 kg trockenen Stoff

1) Becker, Manuel d'électrochimie S. 399.



# Hermitesche Bleicha

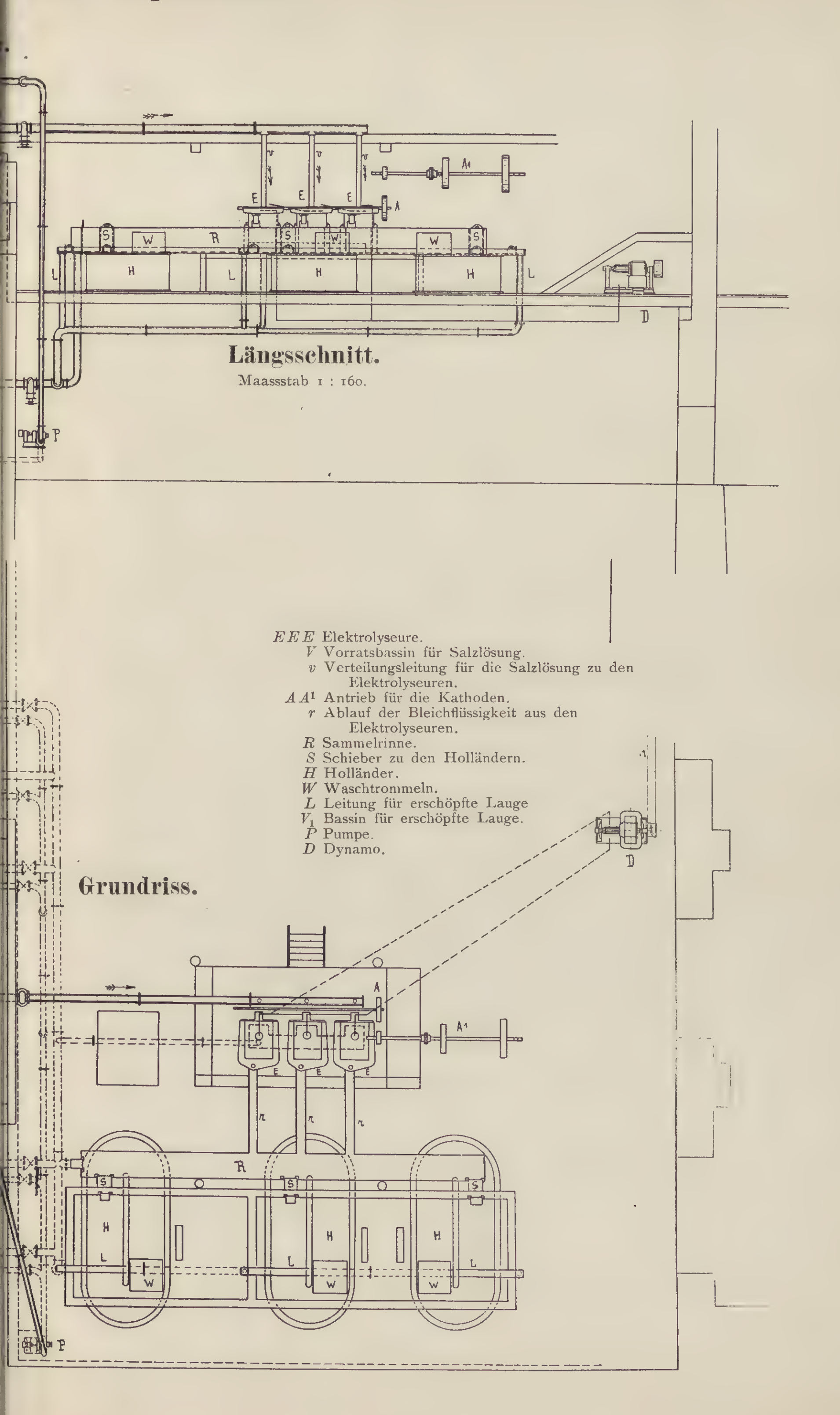
3 F

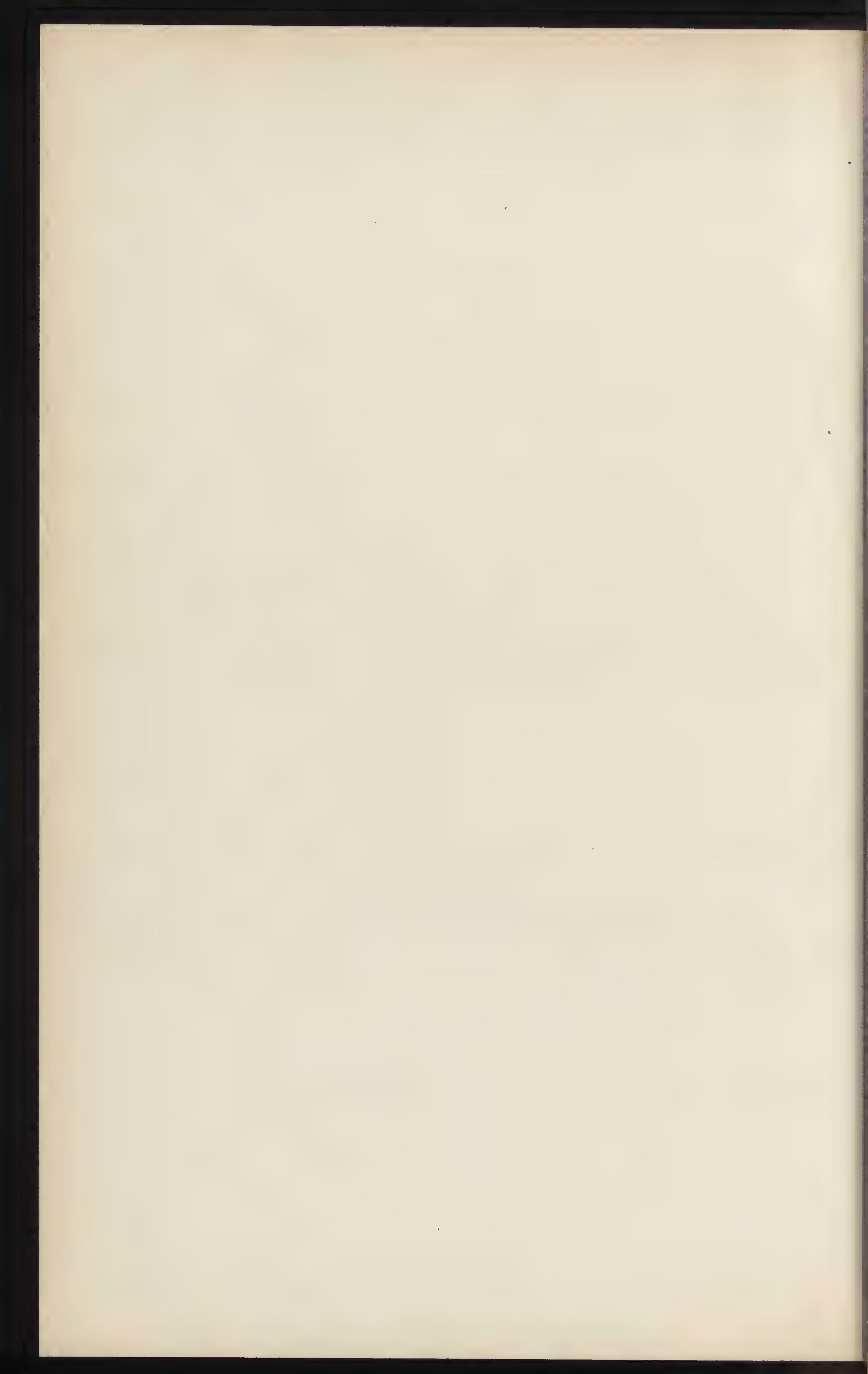



**Kathodenantrieb.**
Maassstab 1 : 40.

**Pumpe.**
Maassstab 1 : 12.

# einer Papierfabrik.





ein Verlust von rund 7,5 kg Chlornatrium und 0,75 kg Chlormagnesium ergeben. Noch weitgehender sollte die Ausnützung der Salze durch Absatzkästen mit systematischer Verdrängung erreicht werden.

Um diese Angaben zu kontrollieren, wandte sich der Verfasser an einige Zellstofffabriken, welche das Hermitesche Verfahren vorübergehend benützten, um Auskunft.

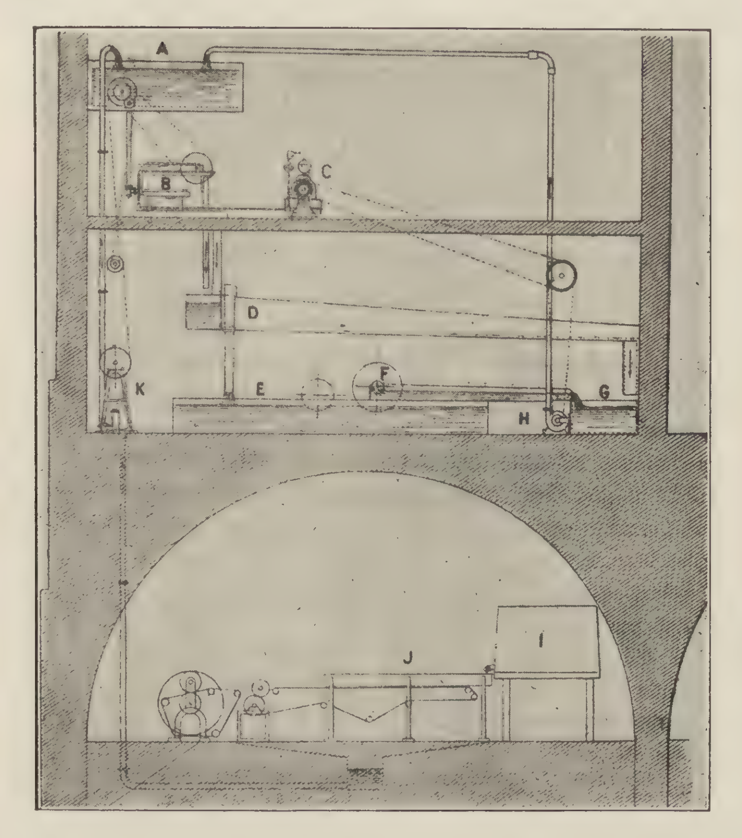



Fig. 89.

Die Cellulosefabrik Darblay père et fils in Wörgl gab an, dass der Verbrauch pro 100 kg trockenen Stoff 5 kg Chlormagnesium und 10 kg Chlornatrium betrug, was nach den lokalen Verhältnissen in Wörgl zu einem damaligen Preise von 6,80 öst. Kronen pro 100 kg Chlormagnesium und 5,20 öst. Kronen pro 100 kg Chlornatrium eine Salzauslage von 86 Heller pro 100 kg Stoff bedingte.

Die Stjerns Aktiebolag in Stjernfors und Udeholm bezifferte den effektiven Salzverbrauch mit 11 kg pro 100 kg trockenen Stoffes. Man sieht schon aus diesen beiden Angaben, dass die

diesbezüglichen Angaben der Literatur viel zu günstig gegriffen erscheinen.

Betriebskosten.

Die Betriebskosten für das Hermitesche Verfahren werden sehr verschieden angegeben. In der Literatur findet man meistens die Angabe, dass gegenüber der Chlorkalkbleiche 45 bis 50 Prozent an den Betriebskosten gespart werden. Diese Frage wollen wir im nachstehenden auf Grund verschiedener Angaben und nach privaten Informationen des Verfassers näher untersuchen.

Auf S. 81 wurde nach Literaturangaben angeführt, dass im Mittel 60 Prozent Stromausbeute bei 6 Volt Spannung, also 8 $Kw^h$ Kraftverbrauch pro 1 kg aktives Chlor zu erreichen wären.

Hermite selbst gab an, dass mit 10 $HP^h$ in 24 Stunden mit seinem Apparate ein Äquivalent für 100 kg Chlorkalk geschaffen werden könne.[1]) Nehmen wir einen 90prozentigen Nutzeffekt für die damaligen Dynamomaschinen an, so erhalten wir $736 \times 0{,}9 \times 10 \times 24 = 159$ $Kw^h$ für eine 100 kg Chlorkalk äquivalente Chlormenge. Da wir annehmen müssen, dass mindestens $^1/_5$ des aktiven Chlors gegenüber der Chlorkalkbleiche erspart wurde, erhalten wir als Äquivalent $33 - 6{,}5 = 26{,}5$ kg Chlor oder 6 $Kw^h$ pro kg Chlor, was bei 6 Volt Betriebsspannung einer Stromausbeute von 76 Prozent entsprechen würde. Diese Zahlen des Erfinders sind jedenfalls viel zu hoch gegriffen.

Petterson gibt für die Bleichanlage der Stjerns Aktiebolag in Stjernfors bei Udeholm an,[2]) dass doppelt so viel Kraft verbraucht wurde, als Hermite berechnete. Wir hätten also rund 11 $Kw^h$ pro kg Chlor und eine Stromausbeute von ca. 40 Prozent.

Eine präzisere Angabe verdankt der Verfasser der Zellstofffabrik Darblay père et fils in Wörgl. Diese Anlage war imstande, mit 12 Elektrolyseuren bei 1000 Amp. und 70 Volt in $24^h$ 3500 kg Cellulose zu bleichen. Wir haben also Apparateneinheiten à 1000 Amp. und 5,8 Volt vorliegen. Den Chlorverbrauch der Cellulose mit 4 Prozent festgesetzt, erhalten wir eine tägliche Chlorproduktion von 140 kg mit einem Energieaufwand von 12 $Kw^h$ pro kg Chlor, was mit den Angaben Pettersons ziemlich übereinstimmt. Die theoretisch mögliche Chlormenge wäre $1000 A. \times 11$ Apparate $\times$ 24 Stunden $\times$ 1,323 g pro $A^h = 349$ kg, daher die Stromausbeute in Übereinstimmung mit Petterson rund 40 Prozent. Mit Rücksicht auf diese

1) Tailfer, Traité de blanchiment 398.

2) Rigaer Industrie Zeitung. Zschft. f. ang. Ch. (1894) 427. Hofmann, Papierzeitung 1894. 427. Jacobsen, Repertorium 1895. I. 179. Fischer, Jahresbericht 1894. 106.

beiden übereinstimmenden Angaben von wirklichen Betriebsdaten ist es wohl überflüssig, auf weitere Angaben aus der Literatur[1]), die meist schön gefärbt sind, einzugehen.

Was die Haltbarkeit der Apparate, also die erforderliche Amortisationsquote anbelangt, so teilte die Stjerns Aktiebolag dem Verfasser mit, dass ihre Anlage ca. $5^1/_2$ Jahre in Betrieb war und die Apparate nach dieser Zeit fast nicht mehr reparaturfähig waren. Es ist also für dieselben eine 20 prozentige Amortisation nicht zu hoch gegriffen.

Anlagekosten.

Was die Anlagekosten anbelangt, so wurde auf einer Versammlung deutscher Zellstofffabrikanten in Berlin[2]) mitgeteilt, dass eine Anlage zum Ersatz von 1000 kg Chlorkalk pro Tag 25 000 frs. koste. Es wäre dies also eine Anlage, die bei 15 Prozent Chlorkalkverbrauch täglich rund 6500 kg Cellulose bleicht und daher bei 4 Prozent Verbrauch an Elektrolytchlor 260 kg aktives Chlor in $24^h$ zu liefern hätte.

Wir haben hiermit die Grundlagen für die Betriebskosten auf Grund verlässlicher Zahlen ermittelt und können in nachstehender Tabelle die Betriebskosten für das Verfahren für Grenzpreise von 1 bis 5 Pfg. pro $Kw^h$ und 1 bis 5 Pfg. pro kg Salz zusammenstellen. Wir wollen als tägliche Produktion 1000 kg Chlorkalkersatz, also 260 kg aktives Elektrolytchlor zu Grunde legen.

Tabelle VI.

| | $Kw^h$ 1 Pfg. | | $Kw^h$ 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|
| | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| 260 kg à 12 $Kw^h$ = 3120 $Kw^h$ . | Mk. 31,20 | Mk. 31,20 | Mk. 156,— | Mk. 156,— |
| 65 Mtz. Cellulose à 10 kg Salz = 650 kg . . . . . . . | „ 6,50 | „ 32,50 | „ 6,50 | „ 32,50 |
| 65 Mtz. Cellulose à 5 kg $MgCl_2$ = 325 kg . . . . . . . | „ 14,— | „ 14,— | „ 14,— | „ 14,— |
| 20 % Amortisat. von 20000 Mk. in 350 Tagen . . . . . | „ 11,43 | „ 11,43 | „ 11,43 | „ 11,43 |
| Summe | Mk. 63,13 | Mk. 89,13 | Mk. 187,93 | Mk. 213,93 |
| Kosten pro 1 kg aktives Chlor | „ 0,24 | „ 0,34 | „ 0,72 | „ 0,82 |

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass das Verfahren nur bei sehr billiger Kraft ökonomisch arbeiten konnte.

1) Cross und Bevan, Journ. Soc. Chem. Ind. 1887. S. 170. London Electr. Rev. 1893. XXXII. 128. Chem. Ztg. Repertorium 1893. S. 160. Jacobsen, Repertorium 1893. II. 138. Industrieblätter v. Jacobsen. 1892 S. 239.

2) L'électrochimie 1895. S. 50.

Ausgeführte Anlagen.

Was den Umfang der Anwendung anbelangt, so wäre zu bemerken, dass die Einführung in mehrere grössere Anlagen um das Jahr 1887 begonnen haben dürfte und wurden damals allgemein günstige Urteile in der Fachpresse verbreitet.[1])

Die wichtigsten Etablissements, welche das Hermite-Verfahren vorübergehend anwandten, dürften gewesen sein:

1. Evans & Ovens, Papierfabrik in Cardiff. Die Anlage bestand aus 20 Elektrolyseuren, die in zwei Reihen auf einer Zementgrube von 15 m Länge, 1,85 m Breite und 1,2 m Tiefe aufgestellt waren. Der Strom wurde von 3 Dynamos geliefert, von denen 2 je 8 Apparate mit 1000 A. 40 V., die dritte 4 Apparate mit 1000 A. 20 V. versorgte.[2]) Die Anlage sollte 2000 kg Chlorkalk in 24$^h$ ersetzen. Eine Ansicht derselben zeigt Fig. 91.

2. Ch. de Montgolfier & Co., La Haye-Descartes.[3]) Wasserkraftanlage von der Creuse. 10 Elektrolyseure, welche jährlich 300 Tonnen, also täglich rund 1000 kg Chlorkalk ersetzen sollten.

3. Darblay père et fils, Essonnes.

4. Darblay père et fils, Wörgl. 1889 in Betrieb gesetzt. 1892 aufgegeben. 12 Elektrolyseure mit 1000 A. 70 V. für 3500 kg Zellstoff pro Tag.

5. Papierfabrik und Verlagsgesellschaft „Steyrermühl", Aichberg. 1889 probeweise eingeführt, jedoch nur ca. 3 Monate im Betrieb.

6. Stjerns Aktiebolag, Stjernfors und Uddeholm. Ca. 5$^1/_2$ Jahre im Betrieb. Um 1895 aufgegeben.

7. S. D. Warren & Co., Boston.

8. W. Russell, Boston etc. etc.

Die ersten ungünstigen Nachrichten über das Verfahren kamen um das Jahr 1890 in die Öffentlichkeit.[4]) Am längsten dürfte sich das Verfahren in Schweden und Norwegen gehalten haben (1895), wo die billigen Kraftverhältnisse dasselbe eher ermöglichten. Abgesehen von dem hohen Kraftverbrauch, brachten jedenfalls auch konstruktive Mängel das Verfahren zum Scheitern. Die Elektrolyseure waren ziemlich kompliziert, die Anwendung eines löslichen Metalles für den einen Pol machte einen Polwechsel unmöglich. Je mehr Kochsalz Hermite zusetzte, desto unangenehmer wurde die Anwendung der Zinkplatten als Kathoden.

---

1) Jacobsen, Repertorium 1888. II. 103. Journal of the Soc. of. Chem. Ind. VII. 292, 726. Die chemische Industrie XI. 555, XII. 91.

2) Elektrotechnische Ztschr. 1889. 167. Elektrot. Anzeiger 1889. 77.

3) Chem. Ztg. 1892. S. 1926.

4) Fischer, Jahresbericht 1890. 1112.

Auf spätere Vorschläge Hermites, welche von den besprochenen Arbeitsmethoden wieder abweichen, sich aber nicht mehr Eingang in die

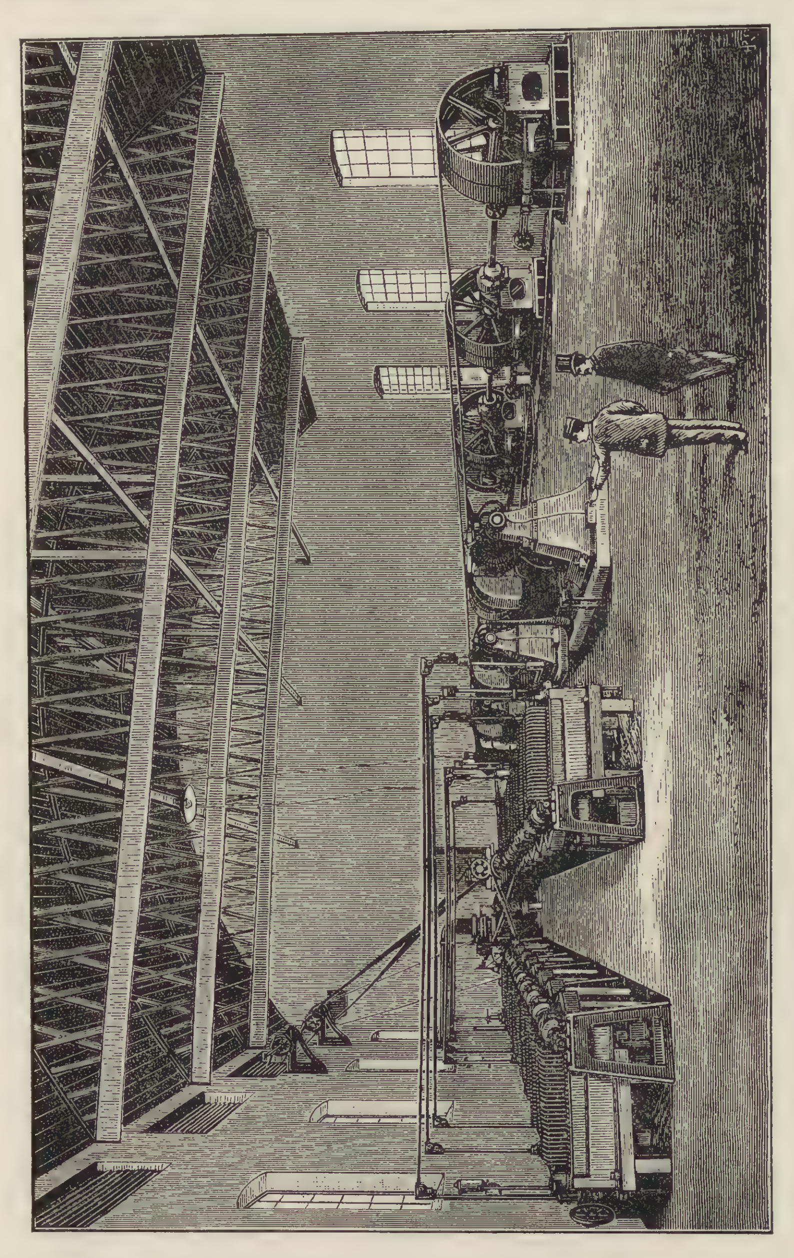


Fig. 91.

Technik verschaffen konnten, sowie auf einige diesem Erfinder geschützte Hilfsverfahren soll später an geeigneter Stelle zurückgekommen werden.

Verfahren Andreoli. D.R.P. 51534 (1889).

Am 12. September 1889 wurden Andreoli mit dem D.R.P. 51534 „Neuerungen bei der elektrolytischen Darstellung von unterchlorigsaurem Natron" patentiert.[1])

Der Anspruch des deutschen Patentes lautet:

Patentanspruch.

„1. Zur Darstellung von unterchlorigsaurem Natrium aus alkalisch gemachter Chlornatriumlösung auf elektrolytischem Wege ein Apparat, bei welchem eine grössere Anzahl von Anoden zwischen zwei Kathoden angeordnet ist und die der Flüssigkeit ausgesetzte Anodenfläche mehrmals grösser ist als die in die Flüssigkeit eingetauchte Kathodenfläche.

2. In Verbindung mit der Einrichtung gemäss Anspruch 1. die Anordnung der Kathoden zwischen in die Flüssigkeit eingetauchten, durchlässigen Behältern, welche behufs Oxydierung des Wasserstoffs mit Mangansuperoxyd oder einem geeigneten anderen unlöslichen Oxydationsmittel gefüllt sind."

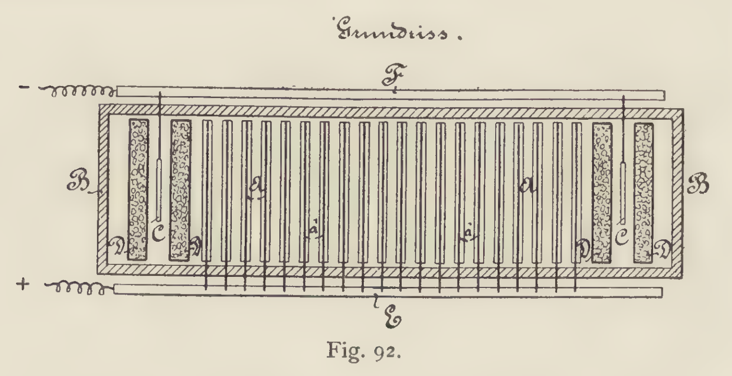



Fig. 92.

Beschreibung.

Der Hauptzweck der Anordnung soll also in einer Herabminderung der kathodischen Reduktion, einerseits durch erhöhte Stromdichte an der Kathode, andererseits durch oxydierende Mittel, bestehen. Den Kathoden wird eine bedeutend geringere Oberfläche dadurch gegeben, dass auf 2 Kathoden z. B. 20 Anoden eingesetzt werden.

Die Kathoden stellte Andreoli aus Eisendrahtnetz oder durchlochten dünnen Eisenblechen her und gab ihnen nur etwa $^2/_3$ der Fläche einer Anode. Jede Kathode kam zwischen zwei aus paraffiniertem Holz, emailliertem Eisen oder gebranntem Ton hergestellte, durchlässige Gefässe, welche der Erfinder mit Braunsteinfüllte und Wasserstofffilter nannte.

Die Figuren 92 bis 95 zeigen die schematische Anordnung eines solchen Apparates: $B$ ist ein mit einer Kochsalzlösung von etwa

1) Siehe auch die analogen Auslandspatente: Österreich-Ungarn 39/3015 vom 14. Januar 1889, Frankreich 208191 vom 12. Sept. 1890, Belgien 91864 vom 3. Sept. 1890, Norwegen 2212 vom 19. August 1891, Russland vom 22. April 1889.

12 ° B. ($D = 1{,}089$) zu füllender Bottich. $AA$ sind die Anoden. Dieselben bestehen aus Kohlenstangen $a$, welche in einem Rahmen von Holz oder emailliertem Metall $a^3$ befestigt, mit der Kupferstange $a^1$ verbunden und mit ihrem umgebogenen Ende $a^2$ an die positive Kupferstange $E$ angeschlossen sind. Die Abänderung Fig. 95 zeigt eine Anode aus Mangansuperoxydstücken mit Kohle- oder Kokssücken gemischt und in einen durchlässigen Behälter $a^4$ eingefüllt. Die dünnen Kohlenstäbe $a^5$ sollen die Stromzuführung vermitteln. $C$ sind die Kathoden aus Eisendrahtnetz, in dünne Eisenrahmen eingespannt. Die Behälter $D$ in Fig. 93 sind durchbrochene Kästen aus nichtleitendem Material und mit dem Oxydationsmittel gefüllt. Die anderen Teile der Patentschrift enthalten selbstverständliche Angaben.[1]

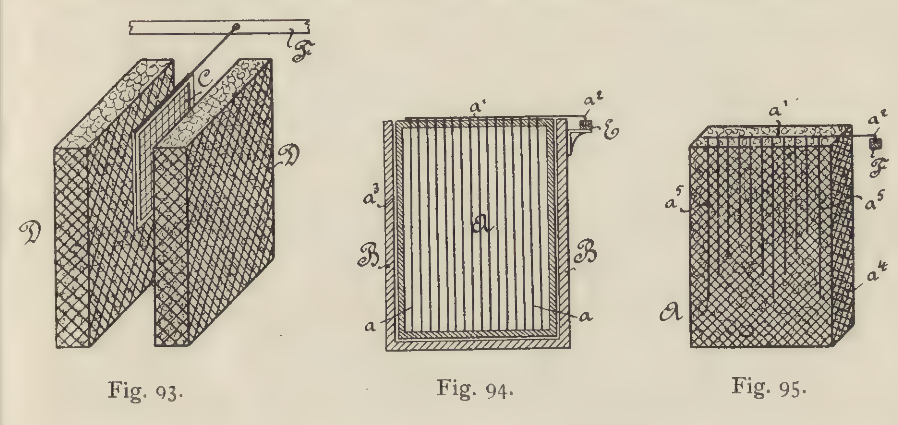


Fig. 93. Fig. 94. Fig. 95.

In dem in der früheren Fussnote erwähnten französischen Patente schlägt Andreoli anstatt der Kohlenanoden auch Anoden von Bleisuperoxyd vor.[2]

Ausübung.

Andreoli machte seinen Elektrolyten schwach alkalisch, indem er 1 g Soda auf 100 l Lösung zufügte. Dieser Zusatz sollte wohl einen der Hauptmängel des Apparates aufheben. Es ist ja selbstverständlich, dass bei der Parallelschaltung von im angenommenen Falle 20 Anoden gegen 2 Kathoden in einer langen Flüssigkeitssäule

1) Siehe auch Hölbling, Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 156. Vogel-Rössnig, Handbuch der Elektrochemie (1891) S. 241. Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der chem. Technologie der Gespinstfasern 88. La lumière électrique XXXIX. Nr. 4. S. 186. Chem. Ztg. 1890. S. 873. Jacobsen, Repertorium 1890. I. 241. Auszüge aus den Patentschriften. Berlin 1890. 486. Industrieblätter von Jacobsen. 1890. 310. Minet, Traité théor. et prat. d'électrochimie. 1900. 453.

2) Jacobsen, Repertorium 1891. I. 227. Chem. Ztg. 1891. 851. Minet, Traité théor. et prat. d'électrochimie 1900. 434.

die Stromdichte an den einzelnen Anoden eine sehr verschiedene, gegen die Mitte abnehmende sein wird. Infolgedessen wird der von Andreoli behauptete Endzweck seiner Erfindung gar nicht erreicht, sondern die den Kathoden zunächst gelegenen Anoden werden noch eine ganz beträchtliche Stromdichte aufweisen, um so mehr als Andreoli bei seinen im grösseren Maassstabe durchgeführten Versuchen Salzlösungen von nur 5—8 ° B. anwandte. Eine Zirkulation ist im Apparate nicht vorgesehen, es ist daher die Wiedervereinigung von Alkali und Chlor, speziell des Chlors von den entfernteren Anoden verzögert, das Auftreten von freiem Chlor an den mittleren Anoden unvermeidlich, welchem Umstande Andreoli wohl durch den geringen Alkalizusatz entgegenarbeiten wollte. Dass die sogenannten „Wasserstofffilter“ bei ihrer örtlichen Entfernung von der Kathode besonders hindernd für die kathodische Reduktion gewesen sind, möchte der Verfasser bezweifeln.

Es scheint nicht, dass der Apparat von Andreoli jemals ernstere Beachtung gefunden hat. Es liegen zwar einzelne Angaben vor[1]), dass die „London Electrical Bleaching Co.“ das Verfahren für die Bleiche von Papierstoff eingeführt hätte, doch sind dieselben wohl kaum ernst zu nehmen. Es fehlen auch irgend welche verlässliche Angaben über Nutzeffekt und Kraftverbrauch des Verfahrens von dritter Seite.

Der Erfinder selbst gibt an, dass man mit 1000 A. und 100 Volt in 20 Zellen zu 50 l Inhalt in jedem Elektrolyseur 1 kg aktives Chlor erhalte. Da aber die dazu erforderliche Zeit nicht genannt ist, so kann man dieser Angabe nur entnehmen, dass man mit einer Zellenspannung von 5 Volt und einem Gehalt an aktivem Chlor bis zu 20 g im Liter arbeiten wollte. Dies wäre aber ein so hoher Gehalt, der bei dem Andreolischen Apparat wohl kaum mit günstiger Stromausbeute erzielbar gewesen sein dürfte.

Nach einer anderen Angabe sollen zum Ersatz von 1000 kg Chlorkalk 4000 $HP^h$ erforderlich gewesen sein. Rechnen wir wieder 20 Prozent Chlorersparnis, so entspricht diese Chlorkalkmenge $\frac{1000 \times 33 \times 80}{100 \times 100}$ = 264 kg aktivem Elektrolytchlor mit $\frac{736 \times 90 \times 4000}{100 \times 1000} = 2662\ Kw^h$, also einem Kraftverbrauch von rund 10 $Kw^h$ pro kg aktives Chlor. Bei einer Betriebsspannung von 5 Volt würde dies einer Stromausbeute von rund 38 Prozent entsprechen.

1) Fischer, Jahresbericht 1890. S. 1111. Elektrotechn. Ztschr. 1890. S. 690. L'électrochimie 1895. S. 50.

Ein ähnliches Patent Andreolis, D. R. P. 69720 vom 31. Dezember 1892, ist wohl mehr für die getrennte Chlor- und Alkaligewinnung gemeint und kann daher übergangen werden.

Verfahren Stepanoff. D. R. P. 61 708 (1890).

Als die Misserfolge des Hermiteschen Verfahrens bekannt wurden und insbesondere mit Rücksicht auf die Verhältnisse in Russland, wo Chlormagnesium schwer zu beschaffen war, wandte sich Stepanoff der elektrolytischen Darstellung des Hypochlorites zu.

Das Verfahren wurde durch das D. R. P. 61708 vom 26. April 1890 unter dem Titel „Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeiten“ geschützt.[1])

Der Anspruch des deutschen Patentes lautet:

Patentanspruch.

„1. Verfahren zur Herstellung bleichender Flüssigkeiten, bestehend in der Zersetzung einer mit einem Kalkzusatz versehenen Chlornatriumlösung mittels des elektrischen Stromes.

2. Zur Ausführung des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens ein Apparat, bestehend aus schräg übereinander angeordneten Bleikästen, welche selbst als negative Elektrode dienen, während Platinblätter, welche in den Kästen vermittelst Kupferstangen, welche in mit Quecksilber gefüllten Hohlgläsern aufgehängt sind, die positiven Elektroden bilden und bei welchen die Salzlösung in der Weise aus einem Kasten in den anderen und somit schliesslich aus dem untersten Kasten zum Ausfluss gelangt, dass sie aus einem höher gelegenen Kasten zunächst in ein vertikales Rohr des folgenden, tiefer gelegenen Kastens überfliesst, dann vom Boden dieses Kastens nach der Oberfläche zu emporsteigt und an der entgegengesetzten Seite wieder in den nächstfolgenden, tiefer gelegenen Kasten überfliesst.“

Beschreibung.

Den chemischen Vorgang bei seinem Verfahren stellt Stepanoff in nachstehender Weise dar:

$$2\,Ca(OH)_2 + 4\,NaCl + 2\,H_2O = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 4\,NaOH + 4\,H.$$

Die Hälfte des gebildeten Ätznatrons soll nun auf das Chlorcalcium in der Weise einwirken, dass unter Bildung von Natriumchlorid Kalkhydrat ausgefällt wird, während die andere Hälfte des Ätznatrons in der Lösung verbleibt.

---

1) Die analogen Auslandspatente sind: Österreich-Ungarn 41/2245 vom 13. August 1891, Frankreich 205 272 vom 25. April 1890, Belgien 89690 vom 3. März 1890, Norwegen 1821 vom 1. Oktober 1890. Siehe ferner: Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern S. 90. Hölbling, Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) 158. Chem. Ztg. 1892. 962. Ill. Österr.-Ungar. Patent-Blatt 1890. 196—198. Fischer, Jahresbericht 1892. 349. Z. f. ang. Chemie 1892. 563. Jacobsen, Repertorium 1892. II. 71. Industrieblätter von Jacobsen. 1892. 247. Minet, Traité théor. et prat. d'El. Ch. 435.

Dem Kalkzusatz schreibt Stepanoff nachstehende Vorteile zu:

1. Eine die Luft verunreinigende Chlorentwicklung, wie sie sonst bei Beginn des Prozesses, bevor sich eine hinreichende Menge Alkali in der Flüssigkeit gebildet hat, stattfindet, wird vollständig ausgeschlossen.

2. Die entgegenwirkende elektromotorische Kraft, welche durch die oben erwähnte Zersetzung auftritt, übersteigt nicht 1,8 Volt, während sie z. B. bei dem Magnesiumchloridprozess von Hermite fast 4 Volt erreicht.

3. Der unterchlorigsaure Kalk, welcher sich bei dem Verfahren bildet, widersteht dem elektrischen Strom viel besser, als das bei anderen Verfahren auftretende Natronsalz, welches durch den Strom leicht in Chlorat umgewandelt wird, so dass bei der Zersetzung der Chlornatriumlösung ohne Kalkzusatz das Gewicht des gewonnenen unterchlorigsauren Natrons nie mehr als 3 bis 4 g pro Liter der Flüssigkeit beträgt, wohingegen durch das neue Verfahren eine zur praktischen Verwendbarkeit vollständig hinreichende gesättigte Bleichflüssigkeit erzielt wird (14 bis 16 g bleichendes Salz auf 1 l der Auflösung).

Der von Stepanoff vorgeschlagene Apparat ist in den Figuren 96 bis 98 dargestellt. Er besteht aus einem hölzernen oder gusseisernen Gestell mit geneigtem Rahmen *a*, an dessen schrägen Längsbalken vermittelst eiserner Haken die Porzellanisolatoren *bb* befestigt sind. Letztere dienen als Auflager für die eisernen Querrahmen *cc*, in welchen die Bleikästen *dd* aufgehängt sind (z. B. 20 Kästen von je 530 mm Länge, 45 mm Breite und 250 mm Höhe). Jeder dieser Kästen besitzt an seinem oberen Ende eine Ausflussöffnung *o*, durch welche der Elektrolyt von einem Kasten in den nächstfolgenden hinüberströmt und so den ganzen Apparat von oben bis unten durchfliesst. Die Bleikästen dienen gleichzeitig als Kathoden. In denselben hängen dünne Platinblätter *ee* von ca. 400 × 200 mm als Anoden. Sie werden von den Kupferstangen $e^1$ getragen. In den Hohlgläsern *ff gg* ist Quecksilber und tauchen die Enden der Kupferstangen in dasselbe hinein. Die Ausflussöffnungen *o* sind abwechselnd an beiden Seiten des Apparates angebracht, um dem Elektrolyten einen möglichst langen Weg vorzuschreiben. Die Glasrohre *k* dienen dazu, den Elektrolyten zunächst bis an den Boden der Bleikästen zu führen, ehe er aufsteigen und überfliessen kann.

Ausübung.

Der Hauptmangel, den man dem Stepanoffschen Verfahren vorwerfen kann, besteht darin, dass gerade der grösste Vorteil der sonstigen elektrolytischen Bleichverfahren, die Vermeidung der Kalksalze, entfällt. Es handelt sich also nur um die ökonomische

Differenz zwischen elektrolytischer und gewöhnlicher Herstellung von Chlorkalklösung. Bei den hohen Chlorkalkpreisen, die in den 90er Jahren in Russland herrschten, mag diese Differenz noch zu Gunsten der Elektrolyse ausgefallen sein; heute, wo Russland schon selbst grössere Mengen Chlorkalk erzeugt, hat ein solches Verfahren wohl keine Existenzberechtigung. Die Verwendung von Blei als Kathodenmaterial ist mit Rücksicht auf die alkalische Reaktion des Elektrolyten auch anfechtbar.

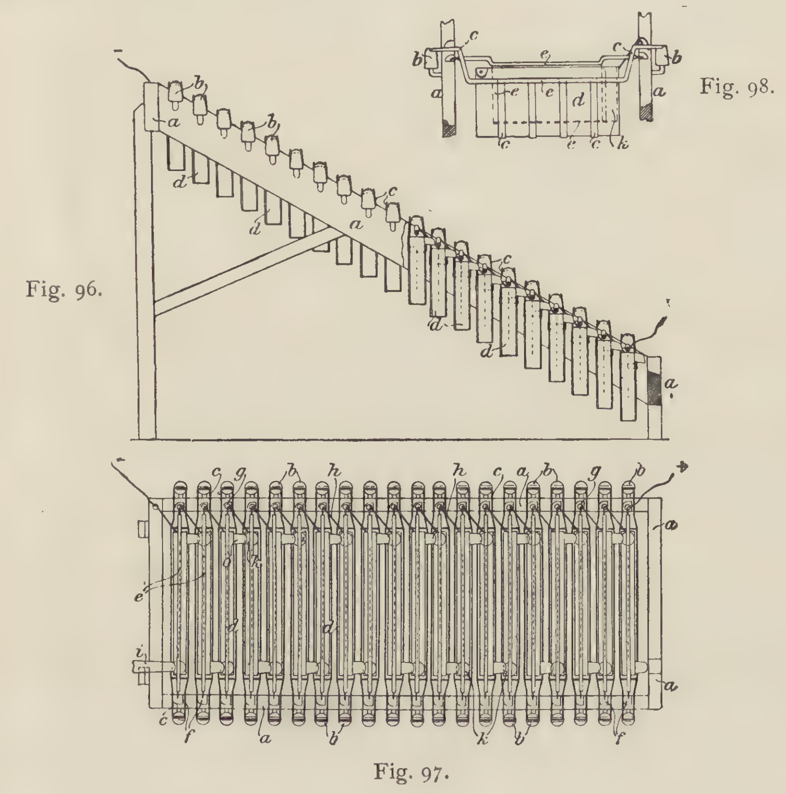


Fig. 98.

Fig. 96.

Fig. 97.

Über die Ausbeuten, den Kraft- und Salzverbrauch, sowie die Höhe der Betriebskosten sind nur sehr wenige Daten vor einigen Jahren in einzelnen Zeitschriften veröffentlicht worden.[1])

---

1) La lumière électr. 1890. XXXV. S. 391. La Gazette de l'Électricien. Petersburg. Nr. 51. 1890. El. techn. Ztschr. 1890. S. 304. Electrician 1890. 24. S. 542. Chem. Ztg. Repertorium 1890. S. 217, 1891. S. 301. Fischer, Jahresbericht 1890. 1111. Swod. priv. 1891. Nr. 183. Jacobsen, Repertorium 1892. I. 104. Industrieblätter von Jacobsen 1892. 118. Der Elektrotechniker. XII. 1894. 132. L'industrie él. chim. 97. I. 77. L'électrochimie 1897. 165.

Die aus diesen Angaben ableitbaren Daten seien kurz angeführt: Praktisch ist Stepanoff nicht über 6 bis 7 g aktives Chlor pro Liter hinausgegangen. Ein zehnzelliger Apparat für 40 A. 45 V. leistete angeblich pro Stunde 300 l, in 24 Stunden 72 hl Lösung, welche Menge 37,5 kg Chlorkalk äquivalent sein sollte. Die theoretisch mögliche Leistung ist $40 \times 10 \times 1{,}323 = 529$ g aktives Chlor pro Stunde oder 12,7 kg in 24 Stunden. Dies entspricht ziemlich genau dem angegebenen Chlorkalkgewicht. Es wäre also rund die theoretische Ausbeute (98 Prozent) angenommen. Die 72 hl Lösung, auf welche sich diese 12,7 kg aktives Chlor verteilen, hätten dann also einen Gehalt von 1,8 g im Liter gehabt. Der Kraftverbrauch wäre also nur rund 3,4 $Kw^h$ pro kg aktives Chlor gewesen. Für den Ersatz von 37,5 kg Chlorkalk waren 55 kg Chlornatrium (umgerechnet aus einer anderen Angabe, wonach auf 16,36 kg Chlorkalk 24 kg Chlornatrium entfallen) erforderlich, die sich auf 72 hl Elektrolyt verteilen. Es war daher der Elektrolyt nur 0,76 prozentig, da Stepanoff nirgends angibt, dass er den Elektrolyten wieder verwendete.

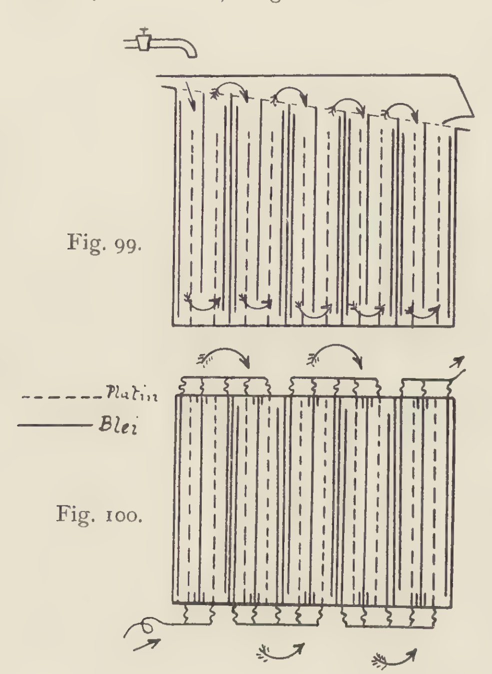



Fig. 99.

Fig. 100.

Die Anlagekosten für einen Apparat der erwähnten Leistung sollen rund 4000 Mk. betragen haben. Diese Zahlen sind aber alle wohl nur mit grosser Vorsicht aufzunehmen.

Das Verfahren soll in Russland in einigen Baumwollbleichereien, z. B. bei der Akt.-Ges. Heinzel und Kunitzer in Lodz eingeführt worden sein.[1]) Nähere Auskünfte über die erhaltenen Betriebszahlen wurden dem Verfasser von der genannten Firma verweigert. Heute hört man nichts mehr von dem Verfahren.

Verfahren Brochocki (1891).

Konstruktiv kaum von dem Stepanoffschen Verfahren zu unterscheiden ist die Anordnung von Brochocki, welche, soweit

1) Chem. Ztg. 1893. S. 1196.

der Verfasser informiert ist, nirgends unter Patentschutz gestellt und Anfang der 90er Jahre probeweise in Frankreich eingeführt wurde.

Beschreibung.

Das Schema der Brochockischen Anordnung zeigen die Fig. 99 und 100. Der Apparat bestand aus einem in 5 Abteilungen geteilten Hartgummikasten. In jeder Abteilung sind 3 Bleikathoden, zwischen welchen 2 Platinanoden eingehängt sind. Die Platinfolie wird durch einen Hartgummirahmen gehalten und ist mit der Oberkante an einen Kupferstab gelötet. Die mittlere Bleikathode ist in zwei Nuten der seitlichen Kastenwand geführt und lässt zwischen ihrer Unterkante und dem Boden einen Schlitz für die Zirkulation des Elektrolyten offen. Die Elektroden jeder Abteilung sind parallel, die Abteilungen untereinander in Serie geschaltet. Die Betriebsspannung beträgt 5 Volt pro Zelle, also 25 Volt für den ganzen Apparat. Die Oberflächen der Elektroden sind derart bemessen, dass bei Anwendung einer 6 prozentigen Salzlösung und der erwähnten Spannung 100 Amp. erreicht werden.

Die Bleibleche, von denen das mittlere beiderseitig, die äusseren nur einseitig wirksam sind, haben eine aktive Oberfläche von $4 \times 0{,}3 \times 0{,}3 = 0{,}36$ qm, jedes Platinblech hat $0{,}36 \times 0{,}28 = 0{,}1$ qm, so dass die vier wirksamen Anodenflächen 0,4 $m^2$ aufweisen. Die Stromdichte ist also im Mittel 2,5 bis 3 Amp. pro $dm^2$. Der Abstand der Elektroden beträgt 2 cm.

Wir sehen also, dass wir es mit einem Apparate Stepanoffscher Konstruktion zu tun haben, bei welchem das gläserne Fallrohr durch die mittlere Kathode ersetzt ist, zu dem gleichen Zwecke, dem Elektrolyten einen auf- und absteigenden Weg vorzuschreiben. Da die Oberkanten der Ebonitwände gegen den Ausfluss immer niederer werden, so tritt selbsttätiger Abfluss der an freiem Chlor angereicherten Lösung ein.

Ausübung.

Nach direkten schriftlichen Mitteilungen an den Verfasser hat Tailfer als Direktor der Bleicherei in Cambrai im Jahre 1891 und später 1893 eingehende Versuche mit dem Apparate gemacht, doch konnte sich derselbe nicht dauernden Eingang verschaffen.

Tailfer fasst seine Erfahrungen mit dem Apparate in nachstehenden Resultaten zusammen:[1])

1. Das erhaltene Hypochlorit ist eine neutrale Lösung von hoher Bleichkraft. Bei einem Gehalte von 1,25 chlorometrischen Graden (rund 4 g aktivem Chlor im Liter) bleicht die Lösung Leinengarn

1) Tailfer: Traité de Blanchiment 399. El. Chem. Zschft. 1898—99. 213. L'éclairage électrique 1898. 22. L'Industrie électro-chimique 1898. S. 29. Minet, Traité théor. et prat. d'électrochimie 1900. 435.

in 40 Minuten, während für die gleiche Wirkung eine Chlorkalklösung von 2 Graden (6,3 g akt. Chl. im Liter) 60 bis 80 Minuten braucht.

2. Der erreichbare Gehalt an aktivem Chlor ist stets nieder. 1,5 bis 2 chlorometrische Grade (4,7 bis 6,3 g Cl im Liter) scheint das Maximum zu sein. Im gewöhnlichen Betriebe werden 0,36 g Chlor im Liter nicht überschritten. Die Flüssigkeit muss zur Vermeidung von Temperaturerhöhungen den Apparat sehr schnell durchlaufen. Bei Erwärmung auf 32 bis 35° C. tritt schon merkliche Chloratbildung auf.

3. Die Lösung ist trotz ihrer energisch bleichenden Wirkung sehr unbeständig. Der Gehalt an aktivem Chlor nimmt von einem Tag auf den andern um 50 Prozent ab, worauf der Rückgang langsamer vor sich geht. Durch Zusatz von etwas Soda wird die Haltbarkeit erhöht.

4. Die niedere Hypochloritkonzentration erfordert beträchtliche Gefässvolumina für die Aufspeicherung der Lösung.

5. So lange die Kathoden blank sind, genügt eine Salzlösung von 6° B. Bei oxydierten Kathoden steigt die Spannung ganz beträchtlich und muss man dann Lösungen von 20 bis 24° B. anwenden.

6. Bei den Versuchen, die bereits zur Bleiche verwendete Lösung nochmals zu elektrolysieren, fällt die Stromausbeute ganz beträchtlich und erreicht nur mehr 10 bis 15 Prozent der Theorie.

7. Mit Rücksicht auf diesen Umstand wird der Salzkonsum ein sehr hoher. Bei Anwendung einer Salzlösung von 200 g im Liter und einem aktiven Chlorgehalt von 3,6 g im Liter sind nur 10 g des Chlornatriums in Hypochlorit übergeführt. Das Salz wird also nur zu 5 Prozent ausgenützt.

Nähere Daten über Stromausbeute und Kraftverbrauch, die sich aus obigen Angaben nicht berechnen lassen, waren nicht erhältlich.

Verfahren Störmer. Norw. Pat. 2636 (1892).

Zur Verhinderung der Polarisation hat sich Störmer in seinem norwegischen Patent Nr. 2636 vom 20. Juli 1892 folgenden Anspruch schützen lassen:

Patentanspruch.

„Bei der elektrolytischen Zerlegung die Anwendung fester Zylinder von entsprechendem Metall in Verbindung mit beweglichen Zylindern, die mit Bürsten versehen sind, um die Flächen rein zu erhalten und die Polarisation zu verhindern."

Beschreibung.

Der Apparat ist in den Figuren 101 und 102 dargestellt. Er besteht aus einem oder mehreren Zylindern $a_1$ $a_2$ $a_3$ aus Blei oder Zink, welche als Kathode dienen und in einem Gefässe $b$ untergebracht sind. Die durch diese Zylinder gebildeten Räume kommunizieren untereinander. Zwischen je zwei solchen zylindrischen

Kathoden ist ein rotierender Zylinder *c*, in der Zeichnung punktiert angedeutet, aus Platin, platinplattiertem Metall oder Kohle angebracht. Diese Zylinder sind durch die Arme *d* mit Metallbürsten *f* in Verbindung, welche an den positiven Pol angeschlossen sind. Die Anoden sind durch die Ringe *g* und *h* aus isolierendem Material gehalten und tragen Bürsten *m*. Durch die Achse *n* wird die Anode in Bewegung gesetzt.

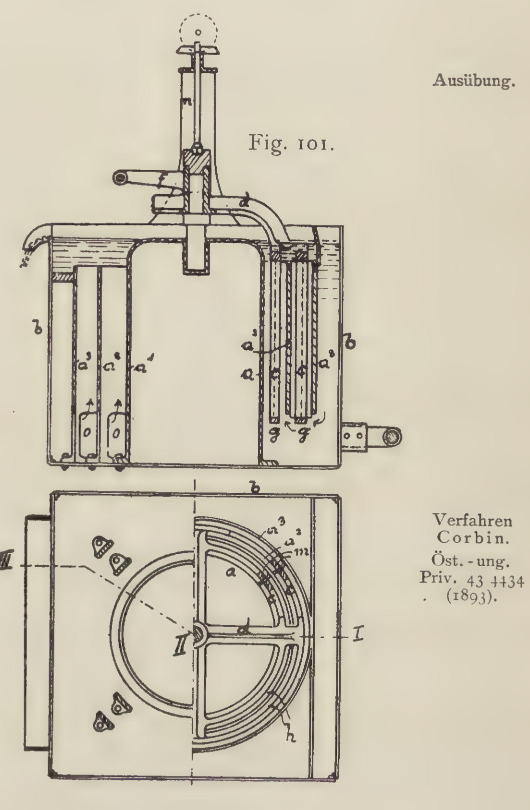


Fig. 101.

Fig. 102.

Ausübung.

Wir haben also in dem Apparat nichts anderes zu erblicken, als eine Kombination des von Stepanoff angewandten Elektrodenmateriales mit dem Hermiteschen Gedanken des Abstreifens der Kathoden, nur ist die Hermitesche Anordnung der horizontalen Zylinder in eine vertikale umgewandelt.

Über eine technische Anwendung dieser Apparatur ist nichts bekannt geworden.

Verfahren Corbin. Öst.-ung. Priv. 43 4434 (1893).

Zunächst wäre jetzt einiger Vorschläge Corbins zu gedenken, die zwar in Deutschland nicht patentiert wurden, von denen wir aber als Beispiel das öst.-ung. Privilegium Nr. 43/4434 vom 23. Dezember 1893 auf einen „Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, besonders von Chlorüren und Mischungen derselben“ anführen wollen.[1])

Patentanspruch.

Der Anspruch des erwähnten Privilegiums lautet:

„Ein zur Elektrolyse der Chloride im allgemeinen bestimmter Apparat, besonders charakterisiert durch:

1. Aus einem Platinblättchen bestehender Anode, zwischen zwei Ebonitrahmen gehalten, wobei die Stromleitung der Anode durch ein dickeres Platinblatt gebildet wird, welches mit der eigentlichen

1) Siehe auch: Französisches Patent 238612 vom 18. Mai 1894. Öst.-ung. Privilegium 44/5425, D. G. M. 10716 vom 22. Dezember 1892.

Anode mittels einer Lötung vereint ist, indem die Anode und der Arm der Stromzuleitung aus einem einzigen Stück erhalten werden können, durch den Durchgang eines Platinblattes durch ein Walzwerk.

2. Das vollständige Eintauchen der unbeweglichen Anoden in das elektrolytische Bad und die Aufrührung des Elektrolyten durch den ganzen Umfang der Wanne, um die vollständige und unmittelbare Ausleerung der Verunreinigungen und leichten Ablagerungen zu bewirken.

3. Unbewegliche und auf ihrer ganzen Oberfläche wirksame Kathoden von identischer Form und Oberfläche der nackten Platinteile der Anode und streng gegenüber von diesen gestellt.

4. Die Bildung von Rahmen über den Kathoden, identisch jenen über den Anoden durch die Verstärkungshölzer gebildeten, wenn diese letzteren unentbehrlich sind, um die Steifheit der Anode zu sichern, indem diese korrespondierenden Rahmen der Kathoden aus Firnis- oder Kautschukstreifen hergestellt sind, so dass die Oberflächen der Anode und Kathode identisch zu machen sind, zu dem oben beschriebenen Zwecke.

5. Die Gesamteinrichtungen der Wannen aus nichtleitenden Stoffen, Zement, Porzellan, Lack, Ebonit, Glas usw., deren zwei entgegengesetzte Wände mit Falzplatten versehen sind, um die Kathoden und die Anoden in der gewünschten Distanz zu erhalten, hierbei der Zufluss der Flüssigkeit durch den Boden der Wanne und Abfluss derselben nach der Aktion des elektrischen Stromes am erhöhten Teile der Wanne.“

Beschreibung.

Wenn wir von dem etwas merkwürdigen Französisch-deutsch der Stilisierung auch Umgang nehmen wollen, so ist es wohl nicht zu verwundern, wenn Corbin auf diese Anordnung kein deutsches Patent erhielt. Prinzipiell Neues ist, abgesehen von konstruktiven Details, nicht zu finden, denn die gleiche Grösse für Anode und Kathode, die genau parallele Stellung der Elektroden, der Eintritt des Elektrolyten am Boden und Überlauf im oberen Teile des Gefässes usw. sind doch nicht patentierbar.

In der Patentbeschreibung wendet sich Corbin zunächst gegen die Konstruktion der bisher üblichen Platinanoden und ist unschwer zu erkennen, dass die Spitze der Ausstellungen, die ja im grossen und ganzen berechtigt sind, gegen die Hermiteschen Anordnungen gerichtet ist.

Corbin will durch seine Anordnung insbesondere nachstehende Vorteile erreichen:

1. Die Zerstörung der Armaturen der Anoden zu vermeiden.

2. Die Bildung von salzigen Ablagerungen auf der Kathode zu verhindern.

3. Die leichteren Ablagerungen im Maasse ihrer Bildung auf die Oberfläche des Bades zu ziehen.

Die Figuren 103 bis 110 veranschaulichen die entsprechenden Vorschläge Corbins.

Fig. 103, Vorderansicht und Schnitt, zeigt die Disposition der Anode, Fig. 104 bis 106 stellen die verschiedenen Formen dar, welche man dem Ende des Platinstäbchens *A* geben kann, welches mit der Anode *B* zu verbinden ist. Fig. 107 veranschaulicht die Befestigungsart der Anodenleitung, wenn die Anode aus Platingewebe besteht. Fig. 108 zeigt die Form der Zinkkathode. Fig. 109 ist ein Querschnitt, Fig. 110 ein Grundriss der Gesamtanordnung.

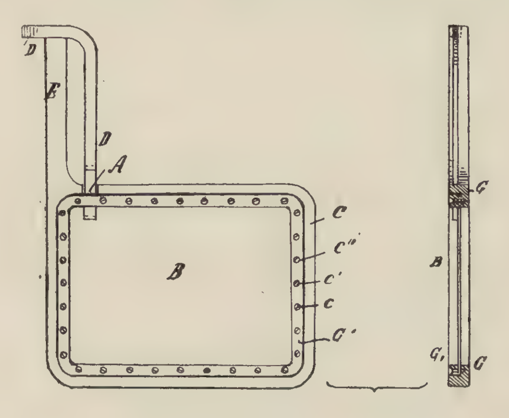



Fig. 103.

Die Anode wird auf folgende Weise hergestellt: Eine dünne Platinfolie *B* ist an den vier Seiten von einem Rahmen *C* aus Ebonit (!) oder anderem, nicht angreifbaren Material festgehalten und wird in dem Rahmen *C* durch einen zweiten Rahmen *C'* aus gleichem Material eingeschlossen. *C'* passt in einen Falz von *C* hinein und ist mittels der Ebonitschrauben *c c'* befestigt. Sollen die Anoden nur von kleiner Oberfläche sein, so werden dieselben nur an zwei entgegengesetzten Kanten befestigt. Die Ebonitrahmen können auch aus mehreren Stücken zusammengesetzt sein, aber auch für grosse Anoden ist es vorzuziehen, den Rahmen aus einem einzigen Stücke herzustellen. An die Platinfolie *B* ist ein kleines, aber zehnmal dickeres Stück Platin *A* angelötet. Dieses Platinstück *A* geht durch den Ebonitrahmen und überragt den oberen Rand desselben um 2 bis 3 cm. An dieses Verbindungsstück ist dann die Kupfer-

stange angelötet, welche in das umgebogene Stück *D* übergeht. Hier erfolgt der Anschluss an die positive Leitung. Der Kupferleiter *D* ist durch eine Schraube *d* auf einem Arm *E* festgehalten,

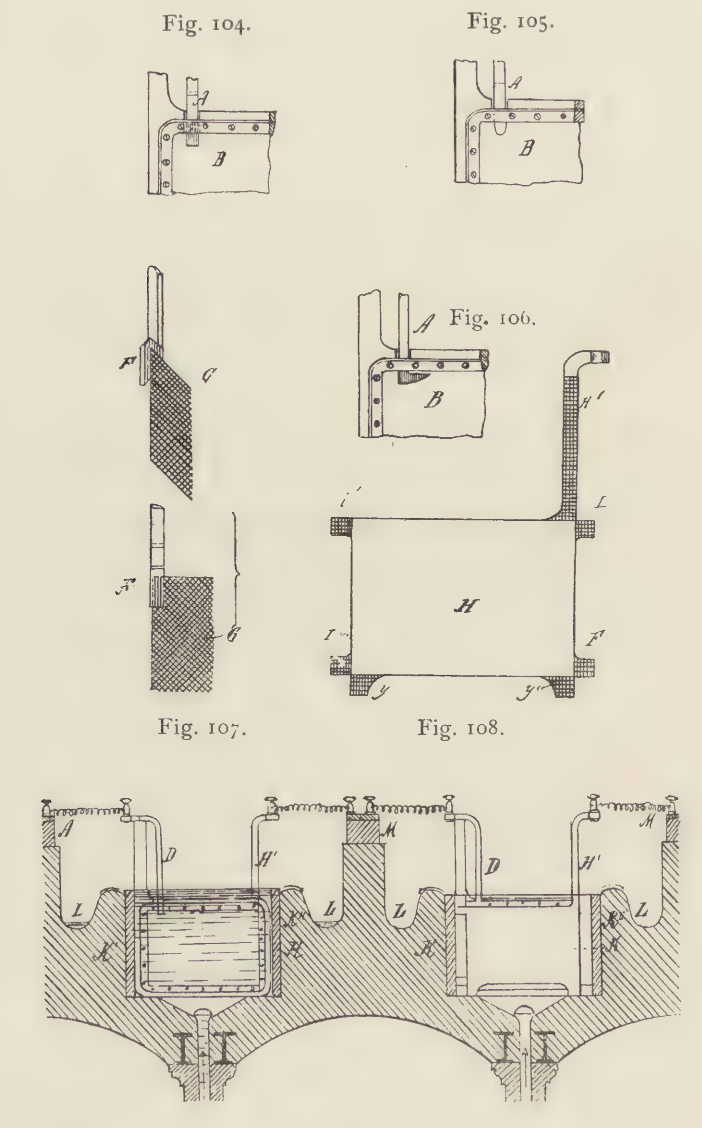



Fig. 104. Fig. 105. Fig. 106. Fig. 107. Fig. 108. Fig. 109.

welcher aus dem Ebonitrahmen herausragt und dadurch der ganzen Anode grössere Steifigkeit verleiht. Die Anode ist in dem Bade bis 1 bis 2 cm oberhalb des Ebonitrahmens eingetaucht, so dass die

Platinlamelle $A$ der Zuleitung in ihrem oberen Teile aus dem Elektrolyten herausragt. Da auch die Kathoden bis auf die schmale Zuleitung ganz eintauchen, so ist die Oberfläche des Elektrolyten frei. Corbin führt auf diesen Umstand die leichte Abführbarkeit der Verunreinigungen und die relativ hohe Belastung der Platinlamelle, 20 Amp. pro qmm, zurück. Die Verbindung der Platinlamelle mit der Anode kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, wie in den Figuren 104 bis 106 dargestellt ist, von welchen Formen Corbin die letzte bevorzugt. Wird Platindrahtgewebe als Anodenmaterial verwendet, so wird die Zuleitung in der in Fig. 107

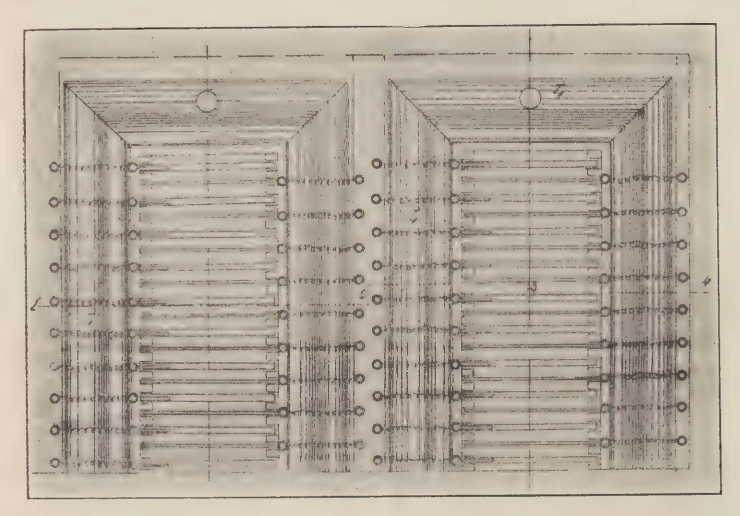


Fig. 110.

dargestellten Weise hergestellt. Die Kathoden bestehen aus einer Zinkplatte $H$. Die Abstände von den Wänden und die Befestigung der Kathoden wird durch die Lappen $II'$ bewirkt, welche in Nuten der Kastenwand geführt werden. Die Füsse $yy'$ fixieren den Abstand vom Boden. Alle Lappen und Füsse sind mit Kautschukringen oder anderem isolierenden Material überzogen. Fig. 109 zeigt einen Schnitt durch die Gesamtanordnung. Die Wanne $K$ besteht aus nichtleitendem Material und hat an den Längswänden $K'$ $K''$ kanellierte Platten aus Ton oder anderem nichtleitenden Material, in welche die Elektroden eingeschoben werden. Der Eintritt des Elektrolyten erfolgt am Boden der Wanne. Nach erfolgter Anreicherung steigt die Lösung in den Kanal $L$ über, welcher die Wanne ganz umgibt.

Ausübung.

Die allgemeinen Nachteile der monopolaren Anordnung und der Verwendung eines angreifbaren Kathodenmaterials hat das Corbinsche

System mit den Hermiteschen Apparaten gemein. Einige konstruktive Verbesserungen sind gegenüber Hermite nicht zu verkennen, so z. B. das Weglassen rotierender Teile im Elektrolyseur und die Isolierung der Gefässwand. Die Anode macht aber noch keinen vertrauenerweckenden Eindruck.

Auf die Dauer halten Hartgummiisolationen und Schutzrahmen in den Hypochloritlösungen ja doch nicht. Der Apparat dürfte wohl nur bei Corbin selbst in seiner Papierfabrik in Verwendung gestanden sein. Übrigens ist auch Corbin kurze Zeit später auf die bipolare Schaltung übergegangen, worauf wir im nächsten Abschnitt zurückkommen werden.

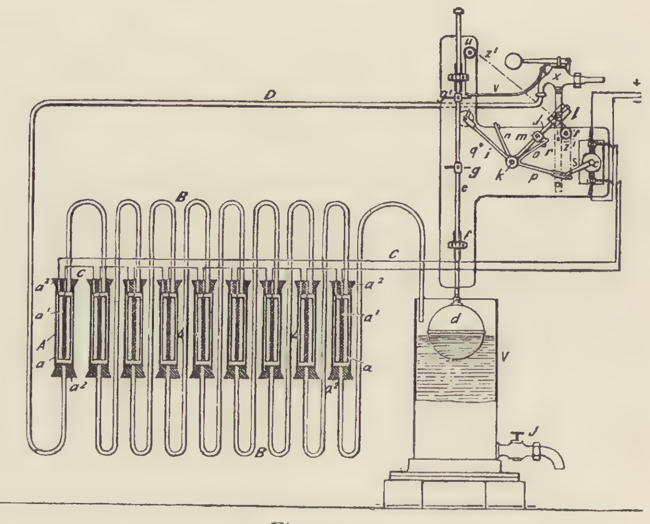


Fig. 111.

Verfahren Hermite, Paterson u. Cooper. Engl. Pat. 6497 (1894).

Den Zinkkathoden noch immer treu bleibend, liessen sich Hermite, Paterson und Cooper mit dem engl. Patent Nr. 6497 von 1894 einen Apparat zur Elektrolyse von Chloridlösungen schützen, der in konstruktiver Beziehung von dem alten Hermiteschen Prinzip ganz wesentlich abweicht.[1])

Beschreibung.

Die einzelnen Zersetzungsröhren $A$ des in Fig. 111 dargestellten Apparates bestehen aus Glas, Steinzeug oder anderem nichtleitenden Material. Innerhalb derselben steht ein als Kathode dienender Zinkzylinder $a$, während ein Platindraht $a^1$ die Anode bildet. Durch den Stöpsel $a^2$ sind die gläsernen Zu- und Ableitungsrohre für die Salzlösung in den Hauptrohrenden befestigt. Die erste Zelle em-

1) Ztschr. f. El. Ch. 1895—96. S. 289.

pfängt den Elektrolyten durch das Zuleitungsrohr $D$ am Boden, er steigt dann nach dem oberen Teile des zweiten Rohres über, um nun, immer von oben nach unten, die einzelnen Zellen zu durchfliessen. Die Zellen sind sämtlich in Serie geschaltet.

Die speziellen mechanischen Anordnungen zur Regulierung der Flüssigkeitsströmung und Stromzuführung, die in der Zeichnung noch angedeutet sind, bieten wohl kein besonderes Interesse, um so mehr als der Apparat wohl niemals Anwendung für Bleichzwecke gefunden haben dürfte. Derselbe ist nur insofern erwähnenswert, als man daraus ersieht, dass auch Hermite endlich von der Anwendung von leitenden Flüssigkeitsbehältern und mechanisch angetriebenen bewegten Elektroden abgekommen ist.

Die bisher besprochenen monopolaren Anordnungen mit innerer Hypochloritbildung weisen alle das gemeinschaftliche Merkmal auf, dass man für die Anoden zwar Platin oder Kohle wählte, die Kathoden aber aus einem vom chlorhaltigen Elektrolyten angreifbarem Material herstellte. Die weiter unten zu besprechenden Vorschläge zeigen schon die Erkenntnis, dass auf die Dauer auch die Kathoden nur dann widerstehen, wenn sie aus chlorbeständigem Material hergestellt werden.

Verfahren Kellner. D. R. P. 85818. (1895).

Kellner hat an monopolaren Anordnungen mit innerer Hypochloritbildung nur eine Konstruktion vorgeschlagen. Es sind dies die durch das D. R. P. Nr. 85818 vom 14. April 1895 geschützten, als „Neuartige Elektroden" bezeichneten Anordnungen.[1])

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„1. Elektroden zur Erzeugung grosser Stromdichten, bestehend aus Haltern aus nichtleitendem Material, zwischen welchen Drähte aus unangreifbarem leitenden Material in solcher Weise gespannt sind, dass jede Drahtelektrode von mehreren entgegengesetztpoligen umstellt ist.

2. Eine Ausführungsform der unter 1. gekennzeichneten Elektroden, bei welchen die Platindrähte über isolierende Streifen aus Hartgummi und dergleichen gewickelt sind, welche in genuteten Leisten so angeordnet werden, dass die Drähte (Anoden und Kathoden) der verschiedenen Streifenpaare wechselständige Drahtreihen bilden, d. h. die Drähte je eines Streifenpaares zwischen die des benachbarten Streifenpaares fallen, wobei die leitende Verbindung der gleich-

1) Öst. Priv. 45/4184 vom 5. November 1895. Ungarisches Patent 2666 vom 27. April 1895. Siehe ferner: Ztschr. f. El. Ch. 1895—96. S. 558. El. Ch. Ztschr. 1896—97. S. 87. Jacobsen: Repertorium 1896. I. S. 255. Fischer: Jahresbericht 1896. S. 260.

poligen Drähte in bekannter Art durch Aufgiessen einer leicht schmelzbaren Legierung auf die zugehörigen Streifen *a* erzielt wird (Fig. 112 bis 114).

3) Eine Ausführungsform der unter 1. gekennzeichneten Elektroden, bei welchen behufs Erzielung einer kreisförmigen oder beliebig krummlinigen Anordnung der Platindrähte dieselben durch entsprechend geformte isolierende Ringe aus Hartgummi und dergl. gezogen sind, wobei die leitende Verbindung der gleichpoligen Drähte in bekannter Art durch Vergiessen mit einer leicht schmelzenden Legierung an den Endplatten hergestellt wird (Figuren 115 und 116).

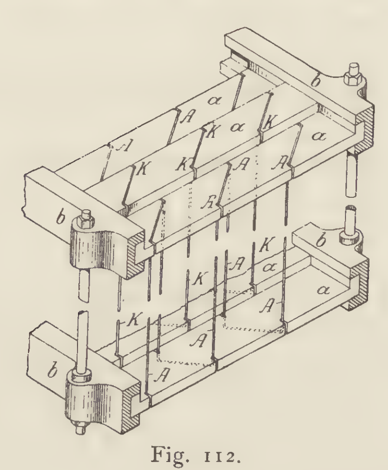



Fig. 112.

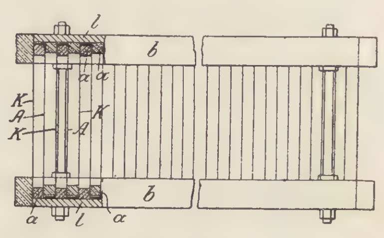



Fig. 113.

Beschreibung.

Der Hauptzweck einer derartigen Anordnung ist die Erreichung möglichst grosser Elektrodenflächen bei gegebenem Platingewicht, Verminderung der Polarisation und hohe Stromdichte. Das System ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass jeder Draht zwischen mehrere entgegengesetzt polare zu liegen kommt und dadurch die ganze Drahtoberfläche wirksam ist. Die Figuren 112 bis 114 zeigen eine viereckige Ausführungsform des Elektrodensystems. Fig. 113 zeigt in kleinem Maassstabe einen Querschnitt, wobei Platindrähte über zwei flache Streifen von isolierendem Material herumgelegt bezw. in Kerben dieser Streifen eingelegt werden und die Bewicklung dieser Streifen in solcher Weise vorgenommen wird, dass nach Aneinanderschieben derselben in mit Nuten versehene Leisten *b* die die Kathoden bildenden Drähte *K* des einen Streifenpaares zwischen die die Anoden bildenden Drähte *A* des nächsten Paares fallen und umgekehrt, also versetzt gegen diese erscheinen und jeder Draht *K* oder *A* von mehreren entgegengesetztpoligen Drähten *A* bezw. *K* umstellt ist.

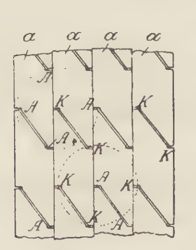



Fig. 114.

Die verschiedenpoligen Leisten sind in den Längsnuten verschieden hoch angebracht oder mit Randverstärkungen, die abweichend nach oben oder nach unten gekehrt sind, in die Längsnuten eingesetzt, so dass die gleichpoligen Drähte je in einer Ebene liegen und durch Aufgiessen einer Schicht $l$ einer leicht schmelzbaren Legierung leitend verbunden werden können.

Die Figuren 115 und 116 zeigen in senkrechtem und wagrechtem Schnitt die Anordnung derartiger Elektroden in runder Form, bei welchen die Drähte $A$ und $K$ nicht herumgelegt, sondern durch verschieden hohe isolierende Scheiben $a$ nahtartig gezogen und an den Endplatten mit einer Schicht $l$ aus leicht schmelzbarer Legierung ebenfalls vergossen werden, so dass die Drähte $A$ an der einen Endplatte, die Drähte $K$ an der andern Endplatte in leitender Verbindung stehen, während sie von den betreffenden gegenpoligen Drähten durch isolierende Schichten getrennt sind.

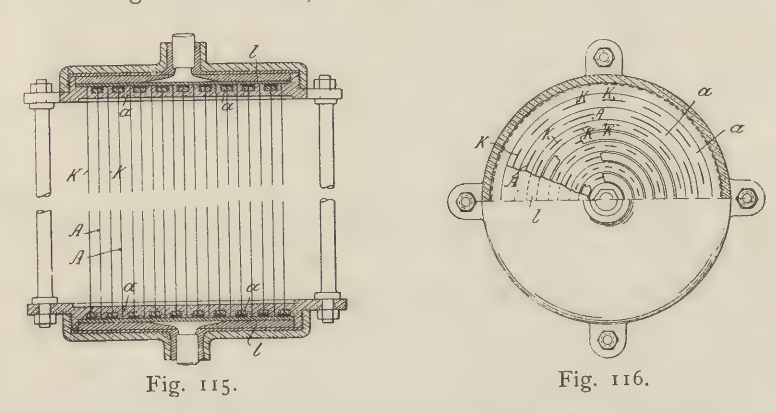



Fig. 115. Fig. 116.

Ausübung.

Eine derartige Anordnung wäre nun allerdings die beste Ausnutzung des Platins in Drahtform, in welcher Form Kellner, wie wir später sehen werden, das Platin mit Erfolg für Bleielektrolyseure mit bipolaren Elektroden einführte. Die eben beschriebene monopolare Anordnung macht jedoch bei der Herstellung technischer Elektrolyseure manche konstruktiven Schwierigkeiten. Soll der Hauptvorteil der Anordnung erreicht werden, so müssen die Drähte möglichst nahe aneinander gerückt sein. Andererseits nimmt man, mit Rücksicht auf die Platinkosten, dieselben möglichst dünn. Dies erschwert das straffe Anspannen. Spannt man weniger straff, so ist stets Kurzschlussgefahr vorhanden. Für Laboratoriumszwecke benutzt jedoch der Verfasser noch heute mit Vorliebe die besprochene Anordnung, wenn es sich darum handelt, rasch kleinere Mengen Hypochloritlösung, z. B. für Bleichversuche, in kleinerem Umfange herzustellen.

Die Stromausbeuten sind gute und der Apparat lässt sich leicht in jedes beliebige Gefäss einhängen. So erhielt Engelhardt z. B. aus 8 prozentiger Chlornatriumlösung bei einem Platingewicht von 0,45 g pro 1 A., Drahtstärke 0,3 mm:

Tabelle VII.

| Volt | °C | Gramm Chlor pro Liter | | Durchschnittl. Stromausbeute des Intervalls |
|---|---|---|---|---|
| | | von | bis | |
| 5,4 | 15,5 | 0 | 2,5 | 92,3 % |
| 5,25 | 16,5 | 2,5 | 5,0 | 85,0 „ |
| 5,50 | 16,0 | 5,0 | 6,0 | 76,0 „ |
| 5,60 | 14,0 | 6,0 | 9,0 | 70,0 „ |

Es gibt das also einen Durchschnittsnutzeffekt von rund 81 Prozent bei 9 g Chlor pro l, 15° C. und 5,5 Volt im Mittel, also rund 5,1 Kw$^{h}$ pro 1 kg aktives Chlor.

Verfahren Weiss. D. R. P. 87077 (1895).

Weiss dachte die Platinkosten der Apparatur dadurch herabzusetzen, dass er Elektroden aus Abfällen von Platin konstruiert. Der Anspruch des D. R. P. Nr. 87077 vom 8. September 1895 auf ein „Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit“ lautet:[1])

Patentanspruch.

„Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt in seiner ganzen Breite durch die beiden, einander gegenüberstehenden netzförmig oder gitterförmig durchbrochenen Elektrodenplatten nach einer Richtung durchgeführt wird, wobei die Elektrodenplatten aus je zwei gitter- oder netzförmigen, eventuell miteinander vernähten Platten, zwischen welche Platinabfälle (Blechschnitzel, Drähte usw.) eingegeben wurden, gebildet sein können und die negative Elektrode zweckmässig oberhalb der positiven Elektrode angeordnet ist, um durch rasches Entströmen des gebildeten Wasserstoffs eine Reduktion des Chlors zu verhindern.“

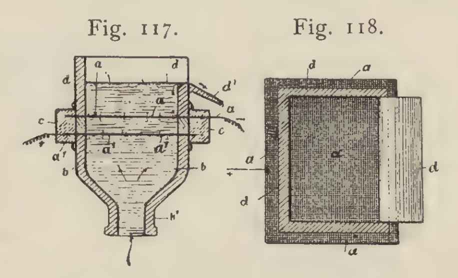
Beschreibung.

Der Apparat besteht, wie aus den Figuren 117 bis 120 ersichtlich, aus zwei voneinander isolierten Platinelektroden *aa'*, die aus in Netz- oder Siebform gebrachten Platindrähten gebildet sind. Diese Elektroden werden in das dreiteilige, kastenförmige Gefäss *bcd* eingesetzt und durch den Mittelring *c* voneinander isoliert. Die

1) Ztschr. f. El. Ch. 1896—97 S. 17. Nernst-Borchers: Jahrbuch der Elektrochemie III. 1897. S. 328. Fischer: Jahresbericht 1896. S. 338. Jacobsen: Repertorium 1896 II. S. 338. Minet: Traité théor. et prat. d'électrochimie 1900. S. 435.

Kathode soll stets oberhalb der Anode angebracht sein. Der Elektrolyt, Kochsalzlösung, tritt durch den Rohrstutzen *b'* ein und läuft bei *d* über. Die Netzmaschen sind behufs Vergrösserung der Oberfläche möglichst klein zu machen. Durch diese Anordnung soll die Reduktion durch den Kathodenwasserstoff vermindert werden. Natürlich können, wie in Fig. 119 dargestellt, auch eine grössere Anzahl von Apparaten in Serie geschaltet werden. Fig. 120 zeigt einen Apparat, bei welchem Platinabfälle (Drahtstücke, Blechschnitzel usw.) zwischen zwei Platinnetze gepackt und dann das Ganze mit Platindraht vernäht ist. Weiss schreibt seiner Anordnung in erster Linie den Vorteil zu, das Elektrodenmaterial sehr gut auszunutzen und Verluste an aktivem Chlor zu vermeiden.

Fig. 117. Fig. 118.



Ausübung.

Trotz dieser angerühmten Vorteile hat der Apparat nicht Eingang gefunden. Abgesehen von der monopolaren Schaltung, werden die mit Abfällen gefüllten Elektroden leicht Gaspolster zurückhalten. Die Raumausnutzung ist, wie bei allen horizontalen Apparaten, natürlich eine ungünstigere.

Fig. 119.

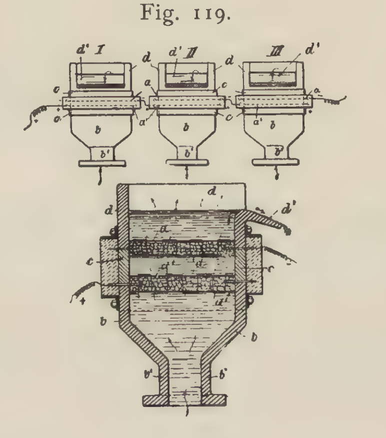


Fig. 120.

Verfahren Lindeberg. Schwed. Pat. 7353 (1896).

Lindeberg greift in seinem schwedischen Patent 7353 vom 15. Januar 1896 auf ein „Verfahren zur elektrolytischen Darstellung leicht zerlegbarer Hypochlorite“ wieder auf Kathoden aus angreifbarem Metall zurück.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„Bei der Darstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ein Verfahren, darin bestehend, dass die Zersetzung bei so rascher aufsteigender Zirkulation zwischen den Elektroden vorgenommen wird, dass sich Chlorate oder Hypochlorite von grösserer Beständigkeit nicht bilden können, indem die Lösung aus einem Bleichgefässe mittels einer Pumpe am Boden des Elektrolyseurs hineingedrückt und aus dem oberen Teile des letzteren wieder in das

Bleichgefäss zurückgeführt wird, so dass in dieses nur leicht zersetzbare Hypochlorite gelangen."

Beschreibung.

Als Elektrolyt wird Chlornatrium in sehr verdünnter Lösung verwendet. Als Anodenmaterial wird Platin oder Kohle, für die Kathoden Nickel, Zink, Eisen usw. vorgeschlagen. Die Figur 121 gibt eine Ansicht der von Lindeberg vorgeschlagenen Anordnung.

Der Elektrolyt wird aus dem Bleichgefässe $C$ durch die Pumpe $B$ in den Elektrolyseur $A$ gehoben, steigt zwischen den Elektroden auf,

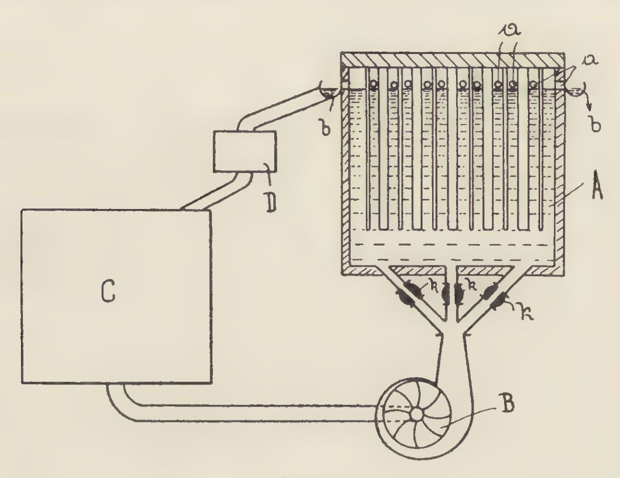



Fig. 121.

tritt durch die Öffnungen $a$ in die Rinne $b$ über, wird, wenn erforderlich, in $D$ filtriert und kehrt in das Bleichgefäss zurück. Durch die Hähne $k$ kann der Zufluss reguliert werden.[1])

Ausübung.

Prinzipiell Neues ist in diesem Patente nicht zu entdecken. Die raschere Zirkulation ist, wie schon aus früheren Arbeiten bekannt war, für die Stromausbeute günstig, die geringe Konzentration der Lösung von Vorteil, wenn Chloratbildung möglichst vermieden werden soll. Anwendung hat das Verfahren in der Technik anscheinend nirgends gefunden. Die wiederholte Verwendung der Salzlösung ist, wie bereits mehrfach erwähnt, zu verwerfen.

Verfahren Crawford. Engl. Pat. 14852 (1896).

Crawford vereinigt in seinem Englischen Patent 14852 von 1896 auf „Verbesserungen in der Herstellung von desinfizierenden und bleichenden Verbindungen, sowie in den hierzu gehörigen Apparaten" die Anwendung von Diaphragmen mit der inneren Hypochloritbildung.

1) Siehe auch: Jacobsen: Repertorium 1897, I. S. 235. Chemiker-Zeitung 1897. S. 99.

Patent-anspruch.

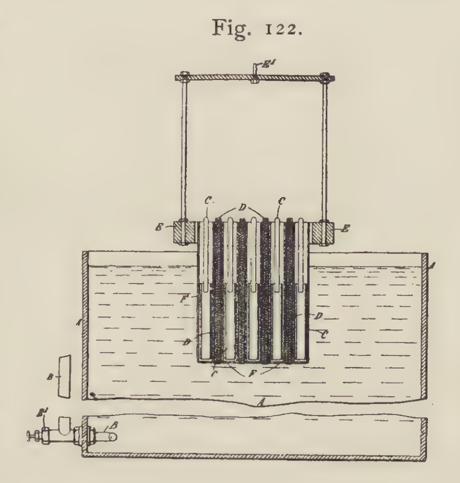
Der Patentanspruch lautet:

„1. Ein Verfahren zur ökonomischen Erzeugung von Hypochloritlösungen oder ähnlichen Verbindungen zu dem angeführten Zwecke, darin bestehend, dass die Salzlösung elektrisch mit Elektroden behandelt wird, welche durch poröse Scheidewände oder Zellen voneinander getrennt sind und gleichzeitig der Elektrolyt bewegt und gekühlt wird.

2. Ein Apparat, bestehend aus einem Gefäss für die Aufnahme des Elektrolyten, Vorrichtungen zum Kühlen und Bewegen desselben und Vorrichtungen, wie poröse Zellen oder Scheidewände, zum Trennen der Anoden von den Kathoden.

3. Die Herstellung von desinfizierenden oder bleichenden Verbindungen durch elektrolytische Behandlung einer Salzlösung nach dem beschriebenen Verfahren und mit den angeführten Mitteln.“

Fig. 122.



Be-schreibung.

Die Apparatur ist in den Figuren 122 bis 127 dargestellt. Hiervon bezeichnet Fig. 122 einen senkrechten Schnitt durch das Elektrolysiergefäss und zeigt die Anordnung der Elektroden und die Zuleitung für die Pressluft. Fig. 123 ist der dazu gehörige Grundriss. Fig. 124 und 125 zeigen in zwei Schnitten die Kathode samt zugehöriger poröser Zelle, Fig. 126 und 127 die Anode, ebenfalls in zwei Schnitten.

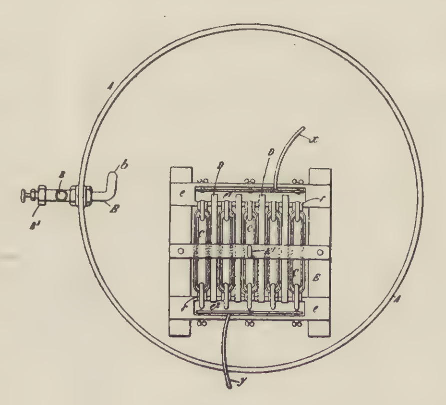


Fig. 123.

*A* ist das den zu zersetzenden Elektrolyten enthaltende Gefäss, *B* der Hahn für die zur Kühlung und Bewegung dienende Pressluft, *CC* sind die Kathoden, *DD* die Anoden.

Die Kathoden bestehen aus einem flach herumgebogenen Zinkblech von der in Fig. 124 dargestellten Form, so dass sie, ohne

grossen Raumbedarf, dem Elektrolyten eine grosse Oberfläche bieten. Die Kathoden sind mit den Armen *cc'* versehen, an welchen dieselben an den Seiten *e* des Rahmens *E* aufgehängt werden. Jede Kathode ist in eine poröse Zelle *F* eingesetzt, welche Ansätze *f* zur Aufhängung besitzt. Diese porösen Zellen trennen die Anoden und Kathoden, so dass eine Vermischung der gebildeten Gase, sowie des Elektrolyten in nächster Nähe der Elektroden vermieden wird.

Die Anoden *D* bestehen aus dünnen Platinfolien, die in einem Ebonitrahmen *dd* montiert sind und durch einen vertikalen Ebonit-

Fig. 125. Fig. 126.

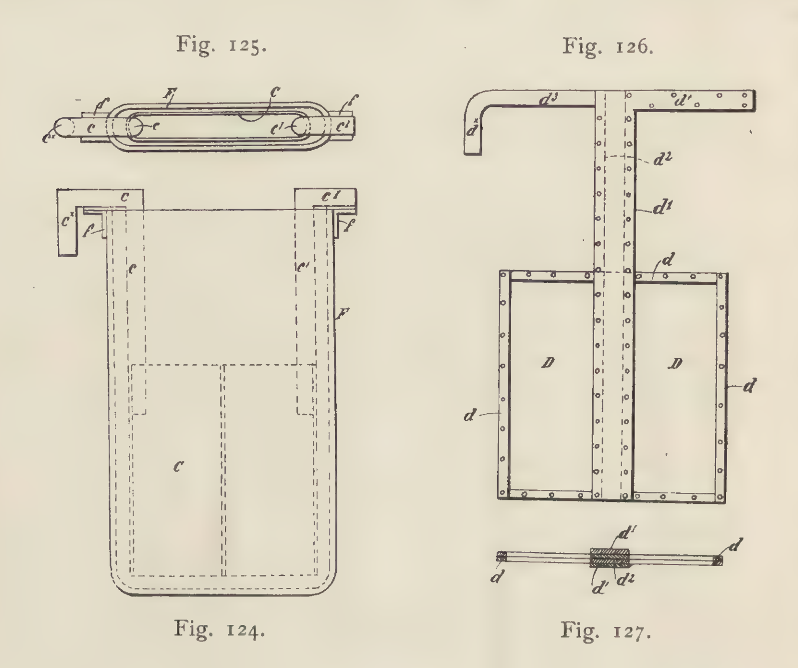



Fig. 124. Fig. 127.

streifen $d^1$ versteift sind. Dieser Streifen $d^1$ bedeckt und isoliert einen zweiteiligen, senkrechten metallischen Leiter $d^2$, welcher den Kontakt zur Platinfolie vermittelt. Der obere Teil der Zuleitung $d^2$ und des Streifens $d^1$ hat horizontale Arme $d^3 d^4$, an welchen wieder die Anode aufgehängt ist. Die umgebogenen Enden der Elektroden $d^x$ und $c^x$ tauchen in Quecksilberrinnen $e^1 e^2$, welche in dem Tragrahmen ausgespart sind. In die gleichen Quecksilberkontakte tauchen die Enden der Stromzuleitung *xy*. Der ganze Tragrahmen ist an einem Gestelle befestigt, an dem Ring $E^1$ angehängt und kann durch Führung über eine Rolle beliebig gehoben oder gesenkt werden. Das Ende der Druckluftleitung wird vorteilhaft, wie in Fig. 123 gezeigt, umgebogen. *B'* ist ein Ventil zur Regulierung der Luftmenge. Die von

dem Erfinder als neu hingestellte Beobachtung, dass die Stromausbeute durch Erhöhung der Temperatur beeinträchtigt werde, ist schon eine viel ältere Erkenntnis aller, die sich mit der elektrolytischen Hypochloritdarstellung beschäftigt haben.

Ausübung.

Dass mit einem solchen Apparate konzentrierte Hypochloritlösungen erhalten werden können, wie der Erfinder angibt, kann wohl zugegeben werden. Dann muss aber die poröse Zelle äusserst durchlässig sein und erreicht man mit einem eigentlichen Diaphragmenapparate und äusserer Vereinigung von Chlor und Ätznatron dieses Ziel jedenfalls sicherer.

Der Ausgleich wird nie ein so rascher sein, dass nicht gasförmiges Chlor an der Anode frei entweicht. Die Anwendung von Hartgummi und von durch Hartgummi geschützten Leitern aus vom Chlor angreifbaren Metall ist, wie schon mehrfach erwähnt, auf die Dauer nicht durchführbar. Die Anwendung flacher, hohler Kathoden aus Zink ist ein Missgriff. Die Innenseiten wirken doch nahezu gar nicht als Elektroden und werden daher von dem alkalischen Elektrolyten sehr rasch angegriffen. Die Zirkulation und Kühlung durch Luftzirkulation finden wir schon in dem Seite 16 besprochenen Patente Montgomerys vom Jahre 1892. Aus allem Gesagten dürfte daher wohl zur Genüge hervorgehen, dass das Verfahren nie praktische Anwendung gefunden haben kann.

Verfahren Woolf (1897).

Ende der 90er Jahre finden wir einige Angaben in der Literatur, dass ein Elektrolyseur von Woolf in den Vereinigten Staaten mehrfach für Bleich- und Desinfektionszwecke in Anwendung stehe.[1])

Die Anoden sollen aus 5prozentigem Platiniridium bestehen, die Stromdichte 16 A. pro qdcm Anode, die Betriebsspannung 6 Volt betragen. Pro Ampèrestunde seien 0,97 g Chlor erhältlich. Dies würde einer Stromausbeute von 73 Prozent und einem Kraftverbrauch von 6,2 $Kw^h$ pro kg Chlor entsprechen. Diese Zahlen geben jedoch kein Vergleichsbild, da weder Salzkonzentration noch Gehalt an aktivem Chlor angegeben sind.

Etwas ausführlichere Mitteilungen finden wir im Jahre 1899,[2]) aber nur für die Herstellung von Hypochlorit aus Meerwasser für Desinfektionszwecke. Nach dieser Mitteilung erzeugen 8 Elektrolyseure mit je 417 Anoden und 425 Kathoden in 24 Stunden 725 cbm Desinfektionslauge mit 1,25 g aktivem Chlor im Liter. Die Elektrolyseure sind kreisförmig, die Elektroden in zwei Etagen parallel zum Durch-

1) L'industrie électro-chimique II (1898) S. 8.

2) L'industrie électro-chimique III (1899) S. 108. The Mineral Ind. IX. S. 562. Danneel: Jahrbuch d. El. Ch. VIII. S. 485.

messer der Bottiche angebracht. Den Strom liefern 4 Dynamos Crocker-Wheeler von je 4500 A. und 12 V., welche ausserdem noch 18 Kw. für die getrennte Erregung erfordern. Die Anoden bestehen aus Platiniridium, die Kathoden aus Zink. Der Kraftverbrauch wäre also $4 \times 4{,}5 \times 12 \times 24 = 5184$ $Kw^h$ für $725 \times 1{,}25 = 906$ kg Chlor oder 5,7 $Kw^h$ pro kg Chlor.

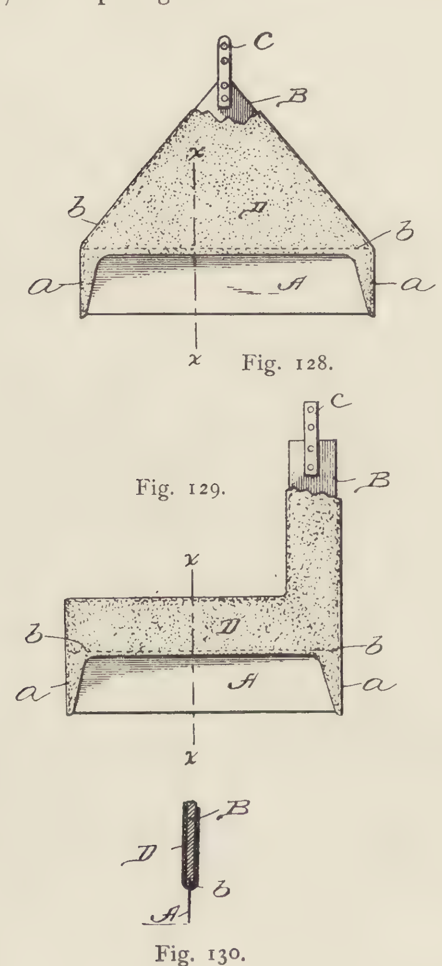



Fig. 128.

Fig. 129.

Fig. 130.

Nimmt man an, dass je zwei der Elektrolyseure in Serie geschaltet sind und von einem Dynamo gespeist werden, also die Betriebsspannung am Elektrolyseur 6 Volt beträgt, so wären theoretisch erhaltbar $4{,}5 \times 4 \times 2 \times 24 \times 1{,}323 = 1143$ kg Chlor. Das entspräche also einem Nutzeffekt von 79 Prozent für Meerwasser, also ca. 2,5 prozentige Lösung und 1,25 g aktivem Chlor im Liter. In letzterer Zeit finden wir nur die Angabe,[1]) dass die Woolfsche Anordnung 7,5 El. $HP^h$, also 5,5 $Kw^h$ pro kg aktives Chlor benötigt. Diese Angabe bezieht sich also auch aller Voraussicht nach auf Desinfektionslaugen mit niederem Chlornatrium- und niederem Hypochloritgehalt.

Verfahren Woolf. U. S. A. P. 578070 (1897).

Beschreibung.

Weitere Angaben waren dem Verfasser über das Woolfsche Verfahren im allgemeinen nicht zugänglich. Demselben liegt nur das U. S. A. P. Nr. 578070 vom 2. März 1897 dieses Erfinders vor, welches jedoch nur die Elektrodenform als solche schützt und auf die allgemeine Apparatur nicht eingeht. Eine Skizze dieser Elektrodenkonstruktion zeigen die Figuren 128 bis 130. In diesen zeigen die Figuren 128 und 129 zwei verschiedene Ausführungsformen

1) The Electro-Chemist and Metallurgist I (1901) S. 4.

für die Elektroden, Fig. 130 einen Schnitt nach der Linie $xx$. Das Wesentliche an der Anordnung ist, dass eine dünne Platinfolie $A$ in die bis zur Linie $b$ gespaltenen, besonders geformten Platten $B$ aus Kupfer oder Eisen eingeschoben und durch Hämmern eingeklemmt wird. Hierauf werden die angreifbaren Teile mit Weichgummi überzogen und die ganzen Elektrodenplatten vulkanisiert. Die Fortsätze $a$ dienen nur zur Versteifung. Ein Fortschritt liegt wohl darin, dass die angreifbaren Teile auf diese Art besser geschützt werden als bei den früheren, denselben Zweck verfolgenden Konstruktionen Hermites, Corbins, Crawfords und anderer. Dass sich aber auf die Dauer der vulkanisierte Gummi in direkter Berührung mit der Anode bewähren soll, möchte der Verfasser nach eigenen Erfahrungen doch bezweifeln.

Verfahren Stelzer. D. R. P. 111 574 (1899).

Einen monopolar geschalteten „Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit" mit Kohlenelektroden liess sich Stelzer durch das D. R. P. Nr. 111 574 vom 19. Januar 1899 schützen.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit, bestehend aus einem geschlossenen Zylinder, in welchem eine grössere Anzahl siebartig durchlöcherter Elektrodenplatten von abwechselnder Polarität in regelmässigen Abständen übereinander geschaltet sind und welche zweckmässig zugleich mit einer Vorrichtung zum Einblasen eines Stromes von eventuell ozonisierter Luft, welche die mechanische Mischung des Elektrolyten bewirken und ausserdem die reduzierende Wirkung des Wasserstoffgases aufheben soll, versehen ist." [1])

Beschreibung.

Der Apparat ist aus Fig. 131 ersichtlich. Er ist von zylindrischer Form und die Elektroden sind so angeordnet, dass in Abständen von ca. 4 cm abwechselnd positive und negative durchlöcherte Kohlenplatten übereinander lagern. Sämtliche positiven, sowie auch sämtliche negativen Platten sind durch Kohlenstäbe miteinander leitend verbunden. Um eine Berührung dieser Stäbe mit den entgegengesetztpolaren Platten zu verhindern, sind die Stäbe an den betreffenden Stellen mit Glasrohren überzogen.

Das äussere Gehäuse des Apparates besteht aus einem Tonzylinder. Die unterste Platte ruht auf einer an demselben angesetzten Nabe. Die übrigen Platten liegen auf Tonringen von ca. 4 cm Höhe.

---

1) Ztschr. f. El. Ch. 1901. S. 409. El. Chem. Ztschr. 1900—01. S. 276. Fischer: Jahresbericht 1900. S. 360. Jacobsen: Repertorium 1900. II. S. 793. Auszüge aus den Patentschriften, Berlin 1900. S. 1021. Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chem. Technologie der Gespinstfasern S. 93. Danneel: Jahrbuch d. El. Ch. VIII. S. 481.

Der Tonzylinder ist ca. 75 cm bis 1 m hoch, je nach der Anzahl der Platten und hat ca. 30 cm im Durchmesser. Die Kohlenplatten sind ca. 1 cm dick und sind siebartig durchlöchert. Zu beiden Seiten haben sie Ausschnitte für die durch Glasrohre isolierten Kohlenstäbchen, welche nur an den Stellen, an welchen sie zwei gleichpolige Platten verbinden sollen, ohne Isolierung sind, respektive auf denselben einmünden. In den untersten Zwischenraum mündet das Zuleitungsrohr für die Luft und dasjenige für die zu zersetzende Lösung. Die Salzlösung kann jedoch auch in die oberste Kammer eingeführt werden und fliesst dann nach unten, dem aufsteigenden Luftstrome entgegen. In diesem Falle muss das Ausflussrohr bis zur Höhe des Einflussrohres aufwärts geführt werden. Da der unterste Zwischenraum stromlos ist (wird wohl nicht ganz der Fall sein!) und demnach kein Hypochlorit enthalten soll, so seien diese Einführungsrohre auch aus Metallen herstellbar(?).

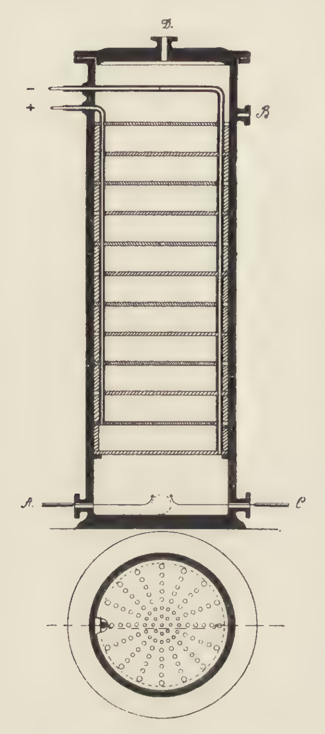


Fig. 131.

Dicht am Boden befindet sich eine verschliessbare Öffnung, durch welche von Zeit zu Zeit eine Reinigung des Apparates erfolgen kann. Sämtliche Dichtungen sind zweckmässig aus Gummi(?) oder Lederstreifen, sobald die Einführung ozonisierter Luft in Betracht kommt, herzustellen.

Der Apparat ist oben mit einem Deckel aus Ton versehen, auf welchem ein Abzugrohr für überschüssige Luft angebracht ist. Durch dieses Rohr werden auch etwa auftretende Gase abgeführt. Es ist daher bei diesem Apparate jeder schädliche Chlorgeruch ausgeschlossen und soll er sich dadurch in hygienischer Beziehung vorteilhaft von anderen Konstruktionen unterscheiden. Wird die Salzlösung durch das am Boden befindliche Einflussrohr eingeführt, so geht dieselbe durch die durchlöcherten Platten nach oben und passiert die sämtlichen Kammern, welche jede eine elektrolytische Zelle für sich bildet.

Obgleich nun schon durch diese Bewegung und Mischung der Flüssigkeit, welche das Durchfliessen durch die verschiedenen durchlöcherten Platten bedingt, eine gleichmässige elektrolytische Zerlegung

der Salzlösung erzielt wird, so soll dieselbe nach Angabe des Erfinders durch die eingeblasene Luft bedeutend erhöht werden.

Die Bemerkung Stelzers, dass das Einblasen von Luft ausser der Mithilfe an der Zirkulation noch den Zweck haben soll, dass sich im Moment der Bildung von Hypochloriten der Sauerstoff der atmosphärischen Luft, resp. das eingeführte Ozon an das Hypochlorit anlagern soll, ist unverständlich. Das wäre ja Oxydation zu Chlorat und dem angestrebten Zwecke gerade entgegenwirkend.

Ausübung.

Auch konstruktiv ist der Apparat nicht einwandfrei. Abgesehen von der monopolaren Schaltung und der Anwendung von Kohlen als Elektrodenmaterial, welche letztere heute, wenn auch schon sehr gute Kunstkohlen erhältlich sind, immerhin noch die Betriebskosten zu Gunsten eines niedrigeren Anlagekapitals erhöhen, ist die horizontale Anordnung bei gebohrten Kohlenplatten nicht empfehlenswerth, da sich nur bei sehr starker Laugenzirkulation Gaspolster an den Elektroden vermeiden lassen werden. Die Verbindung der Elektroden durch Kohlenstäbe ist keine leichte und veranlasst ganz namhafte Übergangswiderstände.

Von einer industriellen Anwendung des Apparates ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Verfahren Schuckert (1900).

Ende der neunziger Jahre hat die Elektrizitäts-Aktien-Ges. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg ein Bleichverfahren in einer Zellstofffabrik in Schweden eingeführt.[1]) Da das Verfahren nicht patentiert ist, sind keine genaueren Angaben über die Apparatur erhältlich. Die genannte Firma teilte nur dem Verfasser in liebenswürdiger Weise mit, dass sie für die Bleiche von Zellstoff Apparate für hohe Stromstärken, 500 bis 1000 A., baue, die also jedenfalls monopolar geschaltet sind. Nach Angaben der Firma[2]) gaben diese Apparate im Betriebe einer Zellstofffabrik bei Verwendung einer Salzlösung von der Dichte 1,15 (also nahezu 25 kg Salz in 100 l) und einer Klemmenspannung von 6,5 Volt die in Tabelle VIII angegebenen Resultate.

Die erste Reihe gibt widersprechende Zahlen und erscheint daher in der in Fig. 132 dargestellten Kurve für die Stromausbeuten nicht berücksichtigt.

Ausübung.

Bisher ist nur über eine ausgeführte Anlage Schuckertschen Systems etwas veröffentlicht worden. Hess teilt mit[3]), dass die Natroncellulosefabrik der Billingfors Aktiebolag eine Anlage zur

1) Hess: Bleichanlage in Billingfors. Ztschr. f. El. Ch. VII. 120. El. Chem. Ztschr. 1901—1902. S. 14. Danneel: Jahrbuch d. El. Ch. VIII. S. 475.

2) Siehe auch Ztschr. f. El. Ch. VIII. (1902) S. 422.

3) Ztschr. f. El. Chemie 1901—1902. S. 120.

Tabelle VIII.

| g akt. Chlor pro Liter | Stromausbeute % | $Kw^h$ pro kg Chlor | kg Salz pro kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 7,8 | 73,5 | 6,7 | 32,0 |
| 16,4 | 77,0 | 6,4 | 15,2 |
| 23,6 | 70,5 | 7,0 | 10,6 |
| 30,2 | 68,5 | 7,2 | 8,3 |
| 34,2 | 62,1 | 7,9 | 7,3 |
| 35,6 | 54,0 | 9,1 | 7,0 |
| 40,2 | 52,0 | 9,4 | 6,2 |
| 40,8 | 46,6 | 10,5 | 6,1 |
| 44,6 | 45,3 | 10,8 | 5,6 |
| 45,6 | 41,6 | 11,8 | 5,5 |

Bleiche von täglich 14 Tonnen Zellstoff in Betrieb setzte. Diese Zellstoffmenge bedarf im Mittel 820 kg aktives Chlor, wozu 390 P.S. und 5,6 Tonnen Salz erforderlich sind, um eine Bleichlösung mit 14,5 g

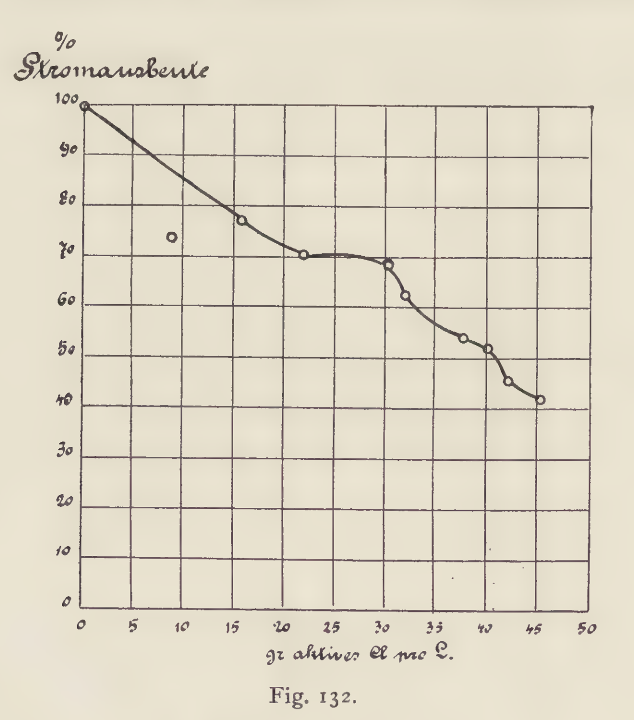



Fig. 132.

aktivem Chlor pro Liter im Mittel zu erhalten. Rechnen wir diese Angabe zum Vergleiche mit den direkten Angaben der Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co. um, so erhalten wir

$\frac{390 \times 736 \times 90 \times 24}{100} = 6200\,Kw^h$ oder bei 6,6 V. Badspannung 940 $KA^h$, mithin eine theoretisch mögliche Chlormenge von 1246 kg oder eine Stromausbeute von 66 Prozent und einen Kraftaufwand von 7,55 $Kw^h$ pro 1 kg Chlor. Aus der Chlorkonzentration und der produzierten Chlormenge rechnet sich ein Flüssigkeitsquantum von rund 56,5 cbm pro Tag, diese würden sich auf 5600 kg Salz verteilen, so dass eine nicht ganz 10 prozentige Salzlösung sich ergeben würde.

Die Kosten für die obenerwähnte Chlorproduktion von 820 kg gibt Hess nachstehend an:

| | | |
|---|---|---|
| Kraft inkl. Verzinsung und Amortisation | 52 | Schwed. Kronen |
| Salz . . . . . . . . . . . . . . | 107 | „ „ |
| Löhne . . . . . . . . . . . . . | 7 | „ „ |
| Amortisation und Reparatur . . . . | 16 | „ „ |
| Summe | 182 | Schwed. Kronen |

oder 204,75 Mk. = 25 Pfg. pro kg aktives Chlor.

Die erzeugten 820 kg Chlor sollen 2500 kg $33^1/_3$ prozentigem Chlorkalk gleichwertig gewesen sein. Es wäre demnach bei der elektrolytischen Bleiche keine Ersparnis an aktivem Chlor eingetreten, was allen sonstigen Erfahrungen widerspricht. Es liegt also hier entweder ein Irrtum von Hess vor oder verhielt sich speziell die betreffende Sorte Natronzellstoff ausnahmsweise abweichend.

Aus einem Kostenvoranschlage der Firma Schuckert konnte der Verfasser entnehmen, dass ein Elektrolyseur für 900 A. bei 6 bis 6,6 Volt auf 1800 Mk. zu stehen kommt.

Über die Konstruktion der Elektrolyseure ist nichts Näheres bekannt geworden. Der Verfasser konnte nur in Erfahrung bringen, dass dieselben terrassenförmig angeordnet und in Serie geschaltet werden. Die Elektroden sind in einem, als Ganzes heraushebbaren Block angeordnet, der in speziell konstruierte Tonwannen eingesetzt wird. Nach je vier Elektrolyseuren kommt ein Kühlbad von gleichen Abmessungen wie die Elektrolyseure, nur ist der Elektrodenblock durch eine Kühlschlange ersetzt.

Verfahren Atkins. D.G.M. 179670 (1901).

Nachdem bekanntlich oft die ältesten Patente unter dem weiten Mantel des Musterschutzes wieder neu aufgewärmt werden, so erinnert das in jüngster Zeit erteilte D. G. M. Atkins Nr. 179670 vom 2. April 1901 wieder an die allerersten Anordnungen Hermites[1]) und die Störmersche Konstruktion.

[1]) Siehe auch: Engl. Pat. 15282/1900, Kanadisches Patent 75790 vom 6. Mai 1902 und U. S. A. P. 699907. — Ferner: Elektrochemische Technik 1903. Heft 5. S. 18. The Electro-Chem. and Met. II. S. 165.

Schutzanspruch.

Der Schutzanspruch lautet:

„Apparat zur Elektrolyse von Chlorverbindungen, bestehend aus einem mit Kohleplatten als Anode ausgekleideten Holztrog, in welchem eine als Zylinder ausgebildete, mit Bleifolie belegte Kathode rotiert, wobei ein aus Filz oder Gummi gebildeter Abstreicher die an der Kathode etwa hängengebliebene Salzlösung bezw. die gebildeten Wasserstoffblasen entfernt."

Beschreibung.

Der von Atkins wiedererfundene Apparat ist in den Figuren 133 bis 135 in drei Schnitten dargestellt.

Ein Trog *a* aus Holz oder einem anderen passenden Material ist mit einer als Anode dienenden Kohlenschicht *b* ausgekleidet. In diesem Trog dreht sich ein mit Bleifolie belegter hölzerner Zylinder

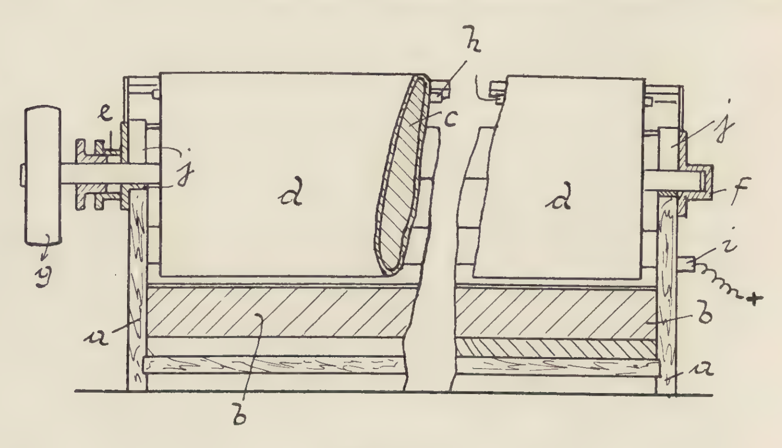



Fig. 133.

*cd*, welcher als Kathode dient und sich in den Lagern *e* und *f* an beiden Seiten des Troges *a* dreht. Der ganze Apparat ist so gebaut, dass der Zwischenraum zwischen der Zylinderoberfläche *c* und der Oberfläche der Kohlenanode *b* in dem Gefäss *a* ungefähr 2 Zoll betragen kann. Der Trog *a* und der darin enthaltene Zylinder *c* ist so angeordnet, dass eine natürliche langsame Strömung von einem Ende zum anderen stattfindet. Der Antrieb des Zylinders *cd* erfolgt durch die Riemenscheibe *g*. Die Salzlösung wird so hoch in den Trog *a* eingefüllt, dass sie die Anode möglichst vollständig bedeckt, zweckmässig aber etwas weniger hoch als die Achse des Zylinders *cd* liegt. An diesem letzteren liegt der ganzen Länge nach ein Schaber *h* aus Filz, Gummi oder dgl. an, welcher bei Drehung der Kathode die der letzteren anhaftende Salzlösung abstreicht und in den Trog *a* zurückbefördert, gleichzeitig aber die Oberfläche des Zylinders *cd* von

Wasserstoffblasen säubert, bevor derselbe wieder in die Salzlösung eintaucht. *i* und *j* sind die Zuleitungen der Dynamomaschine. Die Klemmenspannung soll 4 Volt nicht übersteigen und sollen bei genügender Reinhaltung des Kathodenzylinders ganz namhafte Stromdichten erreichbar sein.

Fig. 134.

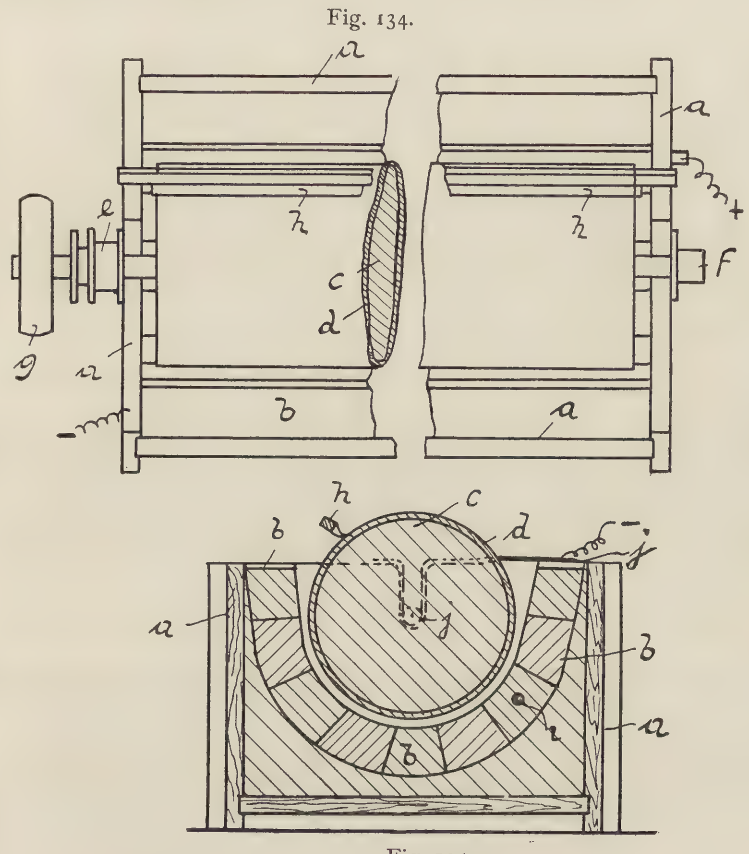



Fig. 135.

Der beschriebene Apparat kann kontinuierlich wirkend angeordnet werden, so dass der Zufluss der Salzlösung an dem einen Ende des Troges in der Weise geregelt wird, dass fertige Lösung am anderen Ende abläuft. Als erreichbare Konzentrationsgrenze gibt Atkins in der fertigen Lösung 1 Gewichtsteil Hypochlorit auf 3 Gewichtsteile Chlornatrium an.

Dass man, wie Atkins angibt, durch Ansäuern der Lösung freies Chlor erhalten kann, ist selbstverständlich.

Ausübung.

Dass der Apparat aus denselben Gründen, aus welchen die Hermiteschen Anordnungen in der Praxis wieder fallen gelassen

wurden, keine Zukunft hat, bedarf nach dem bei der Besprechung der Hermiteschen Apparate Gesagten keiner weiteren Erörterung.

Mithin hätten wir alle in Vorschlag gebrachten monopolaren Anordnungen mit innerer Hypochloritbildung besprochen. Wie aus den den einzelnen Verfahren beigefügten Bemerkungen zu entnehmen ist, hat von denselben nur das Hermitesche Verfahren vorübergehend grössere Anwendung gefunden, von den anderen in vereinzelten Fällen die Verfahren von Stepanoff, Brochocki, Schuckert und Woolf. Da nun die technischen Vorteile der elektrolytisch dargestellten Hypochloritlösungen, speziell die Chlorersparnis bei der Zellstoff- und Papierindustrie, welche grössere Anlagen mit eigenen ununterbrochen laufenden Dynamos ermöglicht, viel weniger zur Geltung kommen als bei Anlagen der Textilindustrie, die letzteren aber wieder geringeren Bedarf haben und ihre Lichtdynamos gerne des Tages über für die elektrolytische Bleiche verwenden, so ist es leicht erklärlich, dass allmählich von allen Seiten auf die Konstruktion von Apparaten hingearbeitet wurde, welche mit relativ hoher Gesamtspannung arbeiten und eine der Spannung des Lichtnetzes entsprechende Anzahl von Serienschaltungen ermöglichen. Wir kommen also zu den jetzt nahezu ausschliesslich in Verwendung stehenden bipolaren Konstruktionen, welche der elektrolytischen Bleiche dauernden Eingang verschafften. Diese Apparate arbeiten ebenfalls mit innerer Hypohalogenitbildung.

## 2. Bipolare Anordnungen.

Verfahren Knöfler-Gebauer. D. R. P. 80617 (1892).

Die älteste diesbezügliche Anordnung ist diejenige von Knöfler und Gebauer. Dieselbe wurde in den Jahren 1892 bis 1893 in allen Kulturstaaten zum Patente angemeldet.[1])

Patentanspruch.

Der Anspruch lautet nach dem österr.-ungar. Hauptprivilegium:

„1. Apparat zur Elektrolyse von Lösungen, bestehend in einer Filterpresse oder kastenartigen Anordnung von plattenförmigen doppelpoligen Elektroden aus Metall oder anderem, die Elektrizität gut leitenden Material und isoliert dazwischen liegenden besonderen, oder auch mit den Elektroden zu einem Ganzen vereinigten runden oder eckigen Rahmen aus nichtleitendem Material, wie Hartgummi, Zelluloid, Ton, Glas etc., resp. mit solchem Dielektrikum überzogenen Metall,

---

1) D. R. P. 80617 vom 21. Mai 1892. Engl. Patent 20114 vom 18. Oktober 1893 und 5778 ex 1893. Franz. Patent 228853 vom 23. März 1893. U. S. A. P. 522839 vom 3. Juli 1894. Österr.-ungar. Privilegium 43/1512 vom 4. Mai 1893 und 43/3314 vom 30. August 1893. Belgisches Patent 104085 vom 28. März 1893. Norwegisches Patent Nr. 3149. Schwedisches Patent Nr. 5291.

z. B. Eisen, Kupfer etc., welche zusammen mit den Elektroden einzelne voneinander getrennte Abteilungen bilden, die die zu elektrolysierende Lösung aufnehmen und elektrisch auf Spannung geschaltet sind, indem nur die erste und letzte Elektrode eines jeden Systems von Platten mit je einem Pole der Stromquelle verbunden ist.

2. Bei dem unter 1. gekennzeichneten Apparate die Ersetzung der plattenförmigen homogenen Elektroden durch Verbundelektroden, welche aus einzelnen kleineren Platten (Folien) von Platin, Kohle oder einem anderen elektrischen Leiter so hergestellt sind, dass dieselben entweder in einem Rahmen aus nichtleitendem Material, wie Hartgummi, Zelluloid, Ton, Glas etc., resp. aus mit solchem Dielektrikum bekleideten Metall, z. B. Eisen, Kupfer etc., fensterartig eingesetzt und befestigt oder durch Vergiessen mit geeignetem Material, z. B. Schwefel, Zement etc., zu grösseren Platten vereinigt oder durch einfaches Verfugen und nachheriges Einfassen mit einem fensterartigen Rahmen zu grossen Platten vereinigt sind.

3. Bei dem unter 1. gekennzeichneten Apparate die Einschaltung von plattenförmigen Verbunddiaphragmen, welche in derselben Weise wie die sub 2. gekennzeichneten Verbundelektroden aus kleineren Platten von Ton oder ähnlichem porösen Material hergestellt und nach Art der Elektroden zwischen den Rahmen angeordnet sind."

Beschreibung.

Der in den Figuren 136 bis 139 dargestellte Apparat[1]) besteht also aus plattenförmigen Elektroden *e*, die durch isoliert dazwischen liegende Rahmen *a* voneinander getrennt sind. Die Elektroden wurden für die industriellen Apparate aus Platinfolie hergestellt, die Rahmen aus mit Hartgummi überzogenem Eisen.

Die Elektroden und Rahmen waren entweder von runder Form, wie in den schematischen Zeichnungen und bei dem in Fig. 140 dargestellten Apparate, oder viereckig. Eine Ausführungsform mit viereckigem Rahmen zeigt Fig. 141.

Die Elektroden und Rahmen bilden zusammen einzelne abgeschlossene Abteilungen, welche die zu elektrolysierende Lösung aufnehmen. Die Platten und Rahmen sind in einem Gestell nach Art der gebräuchlichen Filterpressen angeordnet. Die Rahmen und Elektroden haben seitlich nasenförmige Ansätze *i*, mittels welcher sie auf den seitlichen, durch Überzug von Hartgummi oder dgl. isolierten

1) Ztschr. f. El. Ch. 1895—96. S. 67. El. Chem. Ztschr. 1895—96. S. 68. Fischer: Jahresbericht 1895. S. 353. Jacobsen: Repertorium 1895. I. S. 317. Ztschr. f. El. Techn. und El. Ch. 1894—95. S. 250. Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 160. Minet: Traité théor. et prat. d'Electrochimie (1900) S. 434. La lumière électrique 1893. IV. S. 327.

Führungsstangen *b* aufruhen, und werden durch zwei Stirnplatten mit Spindel, ähnlich wie bei der Filterpresse üblich, zusammengepresst, wobei die vollkommene Abdichtung der Rahmen mit den Elektrodenplatten vorteilhaft durch Gummi, Asbest etc. bewirkt wird.

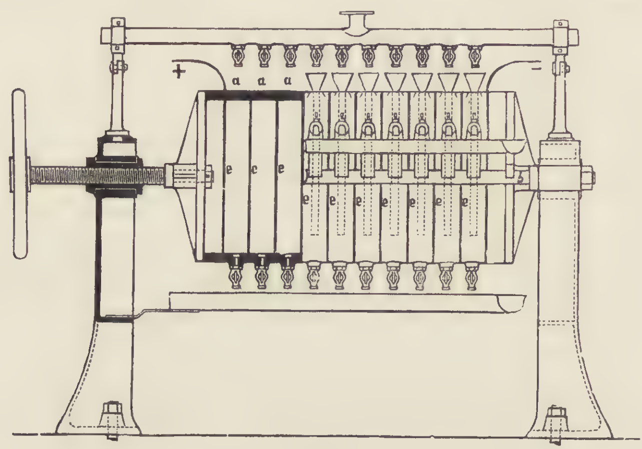


Fig. 136.

Die Rahmen haben je ein Zuführungsrohr, durch das die zu elektrolysierende Flüssigkeit zufliesst, und einen Abfluss. Ein Verteilungsrohr führt allen nebeneinander liegenden Abteilungen gleichzeitig die frische Lösung zu, während die abfliessende fertig elektrolysierte von einer Rinne aufgenommen und fortgeführt wird. Anstatt, wie beschrieben, getrennte Platten und Rahmen zu verwenden, kann man jede Platte mit dem zugehörigen Rahmen auch zu einem Ganzen verbinden und zu dem Zweck die Elektroden beiderseitig mit einem vorstehenden Rand versehen, so dass durch Aneinandersetzen der so gestalteten Elektroden die Abteilungen entstehen. Stets ist jedoch dieselbe Platte auf der einen Seite als Anode, auf der anderen Seite als Kathode wirksam. Der Zufluss zu den einzelnen Kammern wurde getrennt reguliert und durch eingesetzte Thermometer die Temperatur gemessen. Da der Elektrolyt den Apparat nur einmal durchströmte, so kann der Gehalt an aktivem

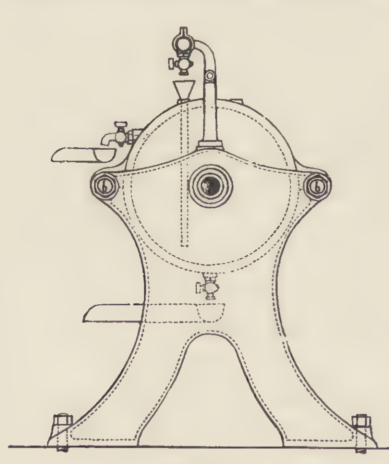


Fig. 137.

Chlor kein hoher gewesen sein. Er soll gewöhnlich 3 g im Liter nicht überstiegen haben und sollen 5 g im Liter die obere Grenze gewesen sein.

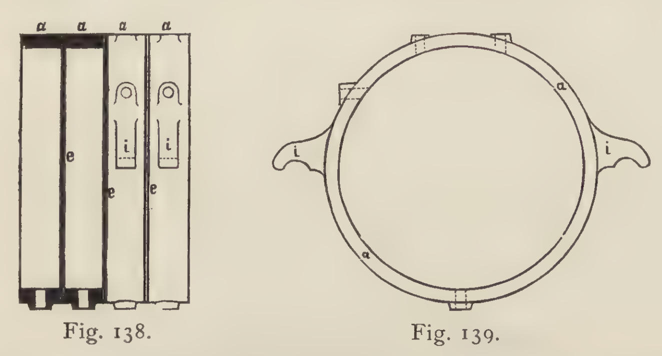



Fig. 138. Fig. 139.

Ausübung.

Über Nutzeffekte, Salzverbrauch und Kosten der Apparate ist heute, wo dieselben schon seit längerer Zeit aufgelassen sind, schwer

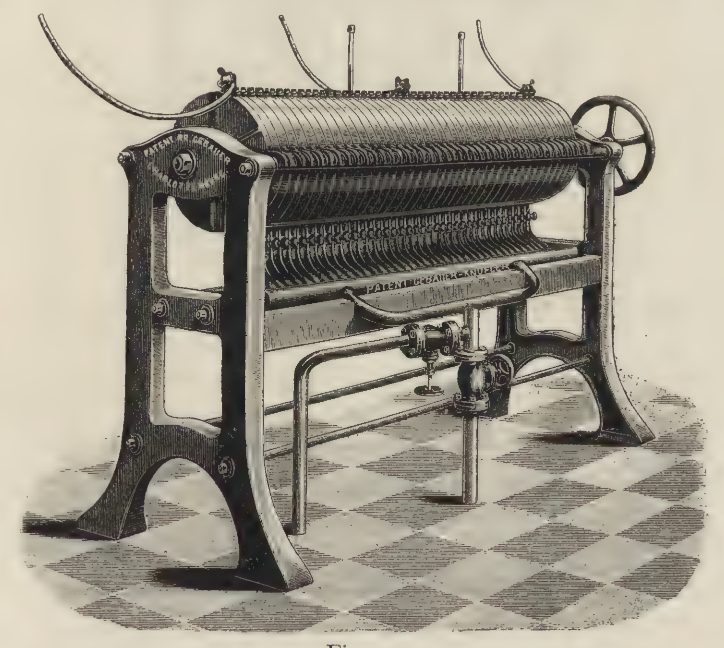


Fig. 140.

etwas Genaueres zu erfahren. Die Spannung pro Zelle soll 5 Volt betragen haben, der Elektrolyt 10 prozentig angewendet worden sein. Die Temperaturgrenze für den abfliessenden Elektrolyten war 40 $^{0}$ C., schon mit Rücksicht auf die eintretende Erweichung des Hartgummis und ganz abgesehen von der Chloratbildung.

Für eine Produktion von 10000 kg Baumwollwaare, welche früher 80 kg Chlorkalk zur Bleiche benötigte, sollen, Berliner Verhältnisse zu Grunde gelegt, gebraucht worden sein[1]):

| | |
|---|---|
| 100 kg Kochsalz . . . . . | Mk. 1,60 |
| Kohlen für Kraft . . . . | „ 3,— |
| Amortisation . . . . . . . | „ 2,— |
| Summe | Mk. 6,60 |

Es ist diese Zahl also auf sehr leichtes, wenig Chlorkalk verbrauchendes Gewebe zu beziehen (0,8 Prozent Chlorkalk), während doch gewöhnlich für Farb- und Druckware, sowie Weissware ca. 1,4 Prozent Chlorkalk im Mittel gebraucht werden.

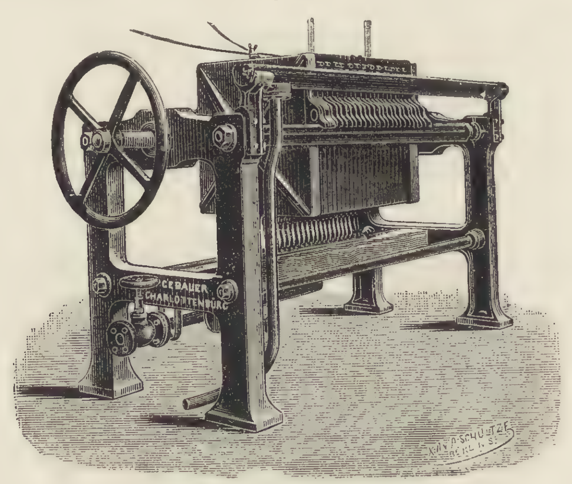



Fig. 141.

Nimmt man an, dass mit den Elektrolyseuren von Knöfler und Gebauer annähernd die gleiche Chlorersparnis erzielt wurde, wie mit den heutigen Apparaten, also bei leichtem Gewebe rund 75 Prozent, so wären zum Ersatz von 80 kg Chlorkalk = 27 kg aktivem Chlor nur rund 7 kg Elektrolytchlor erforderlich gewesen. 1 kg mit dem Knöfler-Gebauerschen Apparate hergestelltes aktives Elektrolytchlor hätte sich dann auf rund 94 Pfg. gestellt.

Der Hauptgrund, warum die Apparate, welche in mehreren Anlagen der Textilindustrie und auch in einer Cellulosefabrik (der Zellstofffabrik Waldhof) probeweise eingeführt wurden, sich auf

1) El. Chem. Ztschr. 1894—95. S. 8. Jacobsen: Repertorium 1894. II. S. 99. Schoop: Elektrische Bleicherei S. 7. La lumière électrique 1893. III. S. 578. 1894. I. S. 480. Elektrotechn. Echo 1894. S. 152. Ztschr. f. Elektrotechnik 1894. S. 485. Fürth: Färberzeitung 1901. S. 49. Fischer: Jahresbericht 1901. II. S. 520.

die Dauer nicht behaupten konnten, dürfte wohl in konstruktiven Mängeln, zu geringer Haltbarkeit der Apparate und den hohen Anschaffungs- und Erhaltungskosten zu suchen sein. Die getrennte Zuführung und einzelne Regulierung des Zuflusses des Elektrolyten zu den einzelnen Zellen erschwert die Beaufsichtigung, bedingt Druckdifferenzen in den Zellen, dadurch wird die Gefahr für ein Durchreissen der dünnen Platinfolien nahegerückt. Die letzteren werden ferner bald rissig infolge der Temperaturschwankungen, vielleicht auch infolge der Volumvergrösserung durch Wasserstoffabsorption an der Kathodenseite. Die Hartgummiteile konnten auf die Dauer unmöglich den Hypochloritlösungen widerstehen, wodurch Undichtigkeiten und Kurzschlüsse unvermeidlich waren. Jedenfalls kann man aber dem System die Anerkennung einer für die damaligen technischen Erfahrungen auf diesem Gebiete weitgehenden Durchbildung nicht versagen.

Um nun die dem Knöfler-Gebauerschen Apparate zuzusprechenden Vorteile, dass zum Betriebe jede Dynamomaschine verwendet werden kann und die bei der Chloridelektrolyse so lästigen Kontakte nur auf zwei reduziert werden, mit einer billigen und einfachen Anordnung zu kombinieren, konstruierte Kellner den durch das D. R. P. 76115 vom 20. April 1893 geschützten „Apparat zur Darstellung von Bleichfüssigkeit durch Elektrolyse von Alkalichloriden“, welchen Apparat der Erfinder als „Elektrolyser für Kleinbetrieb“ bezeichnete.[1])

Verfahren Kellner. D.R.P. 76115 (1893).

Der Patentanspruch lautet:

Patent-Anspruch.

„Ein Apparat zur Herstellung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Alkalichloriden, bestehend aus in einem geschlossenen Troge wechselständig angeordneten Elektroden, welche von an den Trogwandungen angebrachten Leisten derart gehalten werden, dass die freien Enden der Elektroden in den Raum zwischen je zwei benachbarte Leisten hineinreichen, so dass der Apparat in eine Anzahl von Zellen geteilt ist, welche alle auf Spannung hintereinander geschaltet sind.“

Die Anordnung des Apparates ist aus den Figuren 142 bis 144 ersichtlich.[2]) In denselben zeigt Fig. 142 einen senkrechten Längs-

Beschreibung.

1) Die betreffenden analogen Auslandspatente sind: England 13723 vom 14. Juli 1893. Österr.-Ung. 43/3340 vom 31. August 1893. Frankreich 231553 vom 15. Juli 1893. Belgien 105557 vom 14. Juli 1893. Schweiz 6973 vom 14. Juli 1893. Italien 27/34521 vom 30. September 1893. Schweden 5487 vom 15. Juli 1893. Norwegen 3434 vom 15. Juli 1893.

2) Siehe auch: Ahrens: Handbuch der Elektrochemie (1896) 269. Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) 163. Becker:

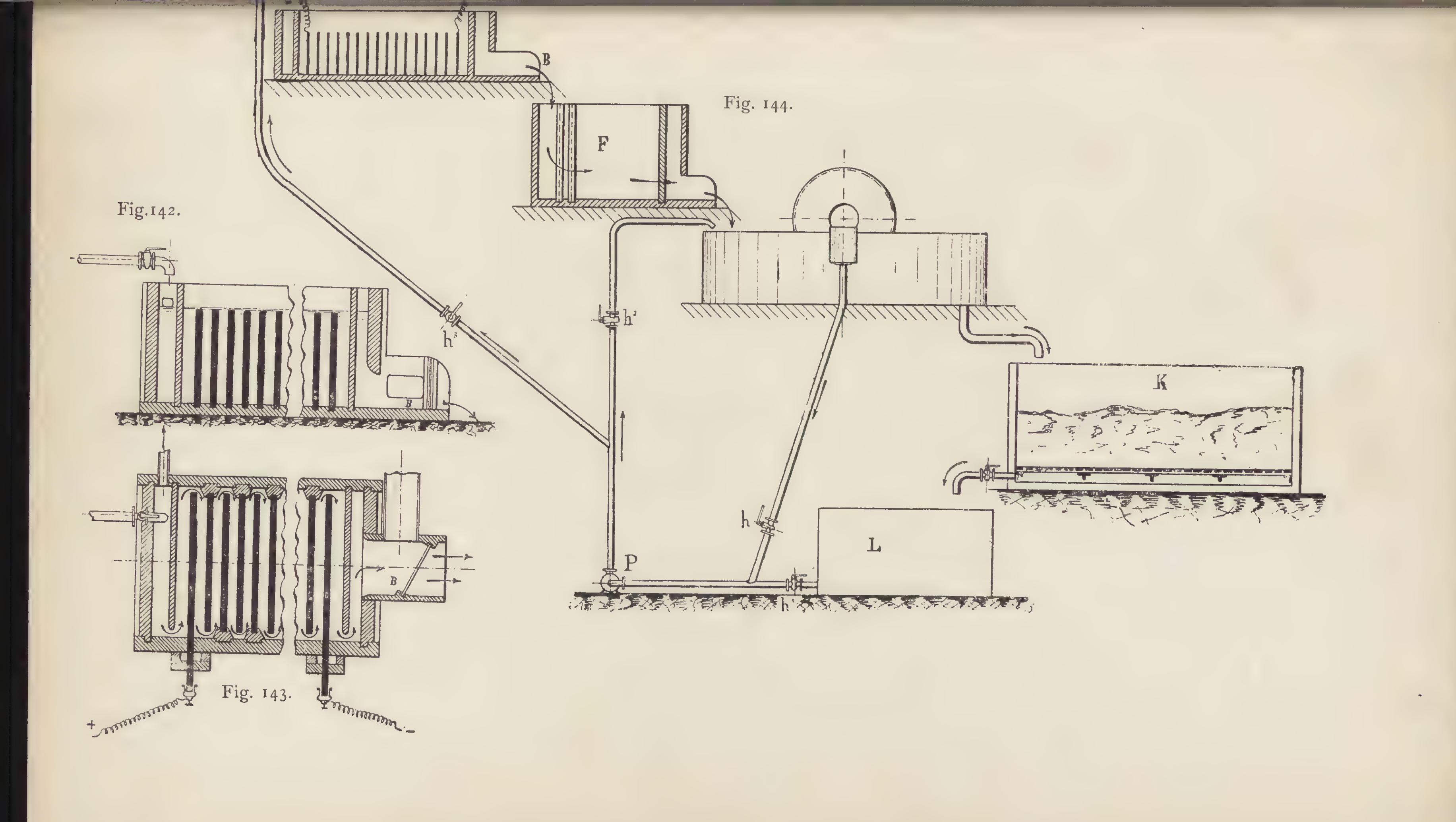


Fig. 142.
Fig. 143.
Fig. 144.
B
F
L
K
P
h
h'
h³
+
-

schnitt, Fig. 143 eine Draufsicht, Fig. 144 eine Gesamtanordnung der Bleichanlage.

Der Trog des Elektrolysiergefässes hat an den beiden gegenüberstehenden Längswänden wechselständig angeordnete, mit Nuten versehene Leisten. In diese Nuten werden die Kohlenplatten derart eingesetzt, dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinragen. Die erste und die letzte Elektrodenplatte gehen durch die Trogwände durch und sind durch eine mit Isolationsmasse ausgefüllte Schutzrinne abgedichtet. Diese Endplatten tragen die Kontakte für die Stromzuleitung. Die Kochsalzlösung wird durch eine Vorkammer eingelassen und umfliesst dann die Elektroden in der Richtung der Pfeile. Dadurch, dass die freien Enden der Elektroden zwischen zwei isolierende Leisten fallen, sind die Stromverluste durch Nebenschlüsse sehr zurückgedrängt. Die Hypochloritlösung tritt bei $B$ aus, läuft erforderlichenfalls über ein Filter $F$, in welchem zwischen zwei perforierten Platten aus nichtleitendem Material eine Schicht Glaswolle die Verunreinigungen, Kohlenteilchen etc. zurückhält und gelangt dann in den Bleichholländer. Die von der Waschtrommel gehobene, erschöpfte oder noch chlorhaltige Lösung tritt durch $h$ zur Pumpe $P$ und kann je nach der Stellung der Hähne $h^2$ und $h^3$ entweder nach dem Elektrolyseur oder wieder zum Holländer gehoben werden. Der Stoff kommt in den Absatzkasten $K$, die abtropfende Lösung wird in $L$ gesammelt und durch den Hahn $h^1$ zur Pumpe abgelassen.

Ausübung.

Eine grössere Probeanlage nach diesem System errichtete Kellner in der Cellulosefabrik der Kellner-Partington-Paper-Pulp-Co. in Hallein. Dass von dem Verfahren wieder abgegangen wurde, liegt wohl hauptsächlich daran, dass zu Anfang der 90er Jahre noch keine Kohlensorten zu erhalten waren, welche den chemischen und mechanischen Beanspruchungen bei der Hypochloritdarstellung halbwegs widerstanden hätten. Bei den heutigen Fortschritten in der Erzeugung der künstlichen Kohlen könnte man, wenn man überhaupt Kohlen als Anodenmaterial verwenden will, ganz gut wieder auf dieses Kellnersche Prinzip zurückgreifen. Dasselbe bildet doch schliesslich den Grundgedanken der heute in die Praxis von mehrfacher Seite eingeführten Bleichelektrolyseure mit bipolaren Kohlenelektroden, die sich ja von der eben beschriebenen Anordnung im

Manuel d'électrochimie 402—404. Nernst-Borchers: Jahrbuch für Elektrochemie (1895) 224. Fischer: Jahresbericht 1894. 404. El. Chem. Ztschr. 1895—96. S. 128 und 173. 1897—98. S. 130. Hofmann: Papier-Zeitung 1894. II. 2486.

grossen und ganzen nur durch die Art der Zirkulation des Elektrolyten unterscheiden.

Engelhardt liess in jüngster Zeit eine grössere Reihe von Versuchen durchführen, um dieses ältere Kellnersche Prinzip in Verbindung mit den besten Kohlen, die heute auf dem Markt ersichtlich sind, neuerdings eingehend zu prüfen. Einige dieser Versuche seien nachstehend wiedergegeben:

Als Elektrodenmaterial dienten Achesonsche Kohlenplatten aus künstlichem Graphit, aus welchen zur Vergrösserung der Oberfläche pyramidenförmige Erhöhungen ausgefräst waren. Die wirkliche Oberfläche, die Pyramidenflächen mitgerechnet, betrug 3,41 qdcm. Der Abstand der Elektrodenplatten von Basis zu Basis der Pyramiden war 22 mm. Die Platten waren in einen, mit Nuten versehenen, paraffinierten Holzkasten eingesetzt, die Zellen hatten gemeinschaftliche Zuflüsse und getrennte Abläufe. Der Elektrolyt wurde gekühlt und durch eine kleine Zentrifugalpumpe aus Hartblei im Kreislauf erhalten.

Die bei verschiedener Salzkonzentration und Stromdichte erhaltenen Resultate sind in den nachstehenden Tabellen und Kurven wiedergegeben.

Tabelle IX.

Salzlösung: 6 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 17 A.
Stromdichte 500 A. pro qm.
Spannung 55 Volt = 5,5 Volt pro Zelle.
Hintereinanderschaltungen 10.
Temperatur 11° C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 1,52 | 72,9 | 5,7 | 39,5 |
| 2,33 | 56,0 | 7,4 | 25,7 |
| 3,03 | 84,4 | 8,6 | 19,8 |
| 3,56 | 42,7 | 9,7 | 16,8 |
| 3,95 | 37,9 | 11,0 | 15,2 |
| 4,30 | 34,4 | 12,1 | 13,9 |
| 4,58 | 31,6 | 13,1 | 13,1 |
| 4,80 | 29,0 | 14,3 | 12,5 |
| 5,01 | 26,9 | 15,4 | 12,0 |
| 5,15 | 25,0 | 16,6 | 11,6 |
| 5,27 | 23,2 | 17,9 | 11,4 |
| 5,40 | 21,7 | 19,1 | 11,1 |
| 5,50 | 20,4 | 20,3 | 10,9 |
| 5,62 | 19,3 | 21,5 | 10,7 |
| 5,71 | 18,2 | 22,8 | 10,5 |
| 6,06 | 13,6 | 30,5 | 9,9 |
| 6,08 | 11,9 | 34,9 | 9,9 |

Tabelle X.

Salzlösung: 6 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 27 A.
Stromdichte 800 A. pro qm.
Hintereinanderschaltungen 10.
Spannung 64 Volt = 6,4 V. pro Zelle.
Temperatur 13 °C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | $Kw^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 2,33 | 70,4 | 6,9 | 25,8 |
| 3,60 | 54,8 | 8,8 | 16,7 |
| 4.79 | 48,6 | 9,9 | 12,5 |
| 5,66 | 42,8 | 11,3 | 10,6 |
| 6,40 | 38,7 | 12,5 | 9,4 |
| 6,79 | 34,2 | 14,1 | 8,9 |
| 7,19 | 31,1 | 15,5 | 8,4 |
| 7,44 | 28,2 | 17,1 | 8,1 |
| 7,69 | 26,0 | 18,6 | 7,8 |
| 7,87 | 24,3 | 19,9 | 7,6 |
| 7,99 | 22,3 | 21,7 | 7,5 |
| 8,10 | 20,7 | 23.4 | 7,4 |

Tabelle XI.

Salzlösung: 6 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 50 A.
Stromdichte 1470 A. pro qm.
Hintereinanderschaltungen 5.
Spannung 40 Volt = 8 V. pro Zelle.
Temperatur 16 °C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | $Kw^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 2.14 | 68,2 | 8,9 | 28,0 |
| 3,89 | 62,2 | 9,7 | 15,1 |
| 5.36 | 57,2 | 10,5 | 11,2 |
| 6,62 | 52,9 | 11,4 | 9,1 |
| 7,67 | 48,9 | 12,3 | 7,8 |
| 8,55 | 45,5 | 13,2 | 7,0 |
| 9,21 | 42,1 | 14,3 | 6,5 |
| 9,88 | 39,7 | 15,2 | 6,1 |
| 10,33 | 36.9 | 16,3 | 5,8 |
| 10,68 | 34,4 | 17,5 | 5,6 |
| 11,08 | 32,5 | 18,5 | 5,4 |
| 11,21 | 30,1 | 20,1 | 5,4 |
| 11,49 | 26,4 | 22,8 | 5,2 |
| 11,77 | 23,7 | 25,5 | 5,1 |
| 11,87 | 21,3 | 28,4 | 5,1 |

Aus den drei vorstehenden Tabellen IX bis XI ist ersichtlich, dass die Stromausbeute bei gleicher Salzkonzentration, jedoch mit steigender

Spannung und daher zunehmender Stromdichte ebenfalls zunimmt. Die betreffenden Kurven sind in Fig. 145 zusammengestellt.

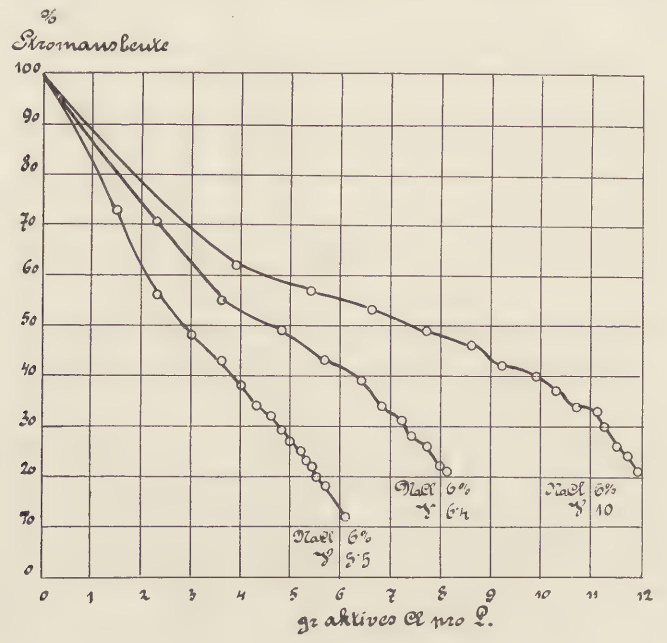



Fig. 145.

Tabelle XII.

Salzlösung: 10 kg NaCl pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 30 A.
Stromdichte 880 A. pro qm.
Hintereinanderschaltungen 5.
Spannung 27,5 Volt = 5,5 V. pro Zelle.
Temperatur 12 ° C.

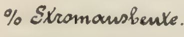
| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 2,92 | 76,0 | 5,5 | 34,3 |
| 4,10 | 71,3 | 5,8 | 24,4 |
| 5,27 | 69,0 | 6,0 | 19,0 |
| 6,08 | 63,9 | 6,5 | 16,4 |
| 6,74 | 59,3 | 7,0 | 14,8 |
| 7,56 | 55,8 | 7,5 | 13,2 |
| 7,88 | 52,4 | 7,9 | 12,7 |
| 8,34 | 49,5 | 8,4 | 12,0 |
| 8,76 | 46,9 | 8,9 | 11,4 |
| 9,35 | 41,9 | 9,9 | 10,7 |
| 9,77 | 37,7 | 11,0 | 10,2 |
| 10,19 | 34,4 | 12,1 | 9,8 |
| 10,51 | 31,5 | 13,2 | 9,5 |

Tabelle XIII.

Salzlösung: 10 kg NaCl pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 49 A.
Stromdichte 1440 A. pro qm.
Hintereinanderschaltungen 5.
Spannung 32,5 V. = 6,5 V pro Zelle.
Temperatur 15° C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw^h pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 2,43 | 79,3 | 6,2 | 41,2 |
| 4,71 | 76,4 | 6,4 | 21,3 |
| 6,48 | 72,5 | 6,8 | 15,4 |
| 8,03 | 65,4 | 7,5 | 12,4 |
| 9,29 | 60,6 | 8,1 | 10,8 |
| 10,15 | 55,4 | 8,9 | 9,9 |
| 11,05 | 51,8 | 9,5 | 9,1 |
| 11,59 | 47,7 | 10,3 | 8,7 |
| 12,11 | 44,5 | 11,0 | 8,3 |
| 12,44 | 41,3 | 11,9 | 8,1 |
| 12,76 | 39.4 | 12,5 | 7,9 |
| 13,00 | 36,8 | 13,3 | 7,7 |
| 13,14 | 34,3 | 14,3 | 7,6 |
| 13,26 | 32,2 | 15,3 | 7,6 |
| 13,50 | 28,7 | 17,1 | 7,4 |
| 13,61 | 26,1 | 18,8 | 7,4 |

Auch aus den beiden vorstehenden Tab. XII u. XIII ist die Zunahme der Stromausbeute bei gleicher Salzkonzentration, aber erhöhter Stromdichte bezw. Spannung ersichtlich und zeigt Fig. 146 die diesentsprechenden Kurven.



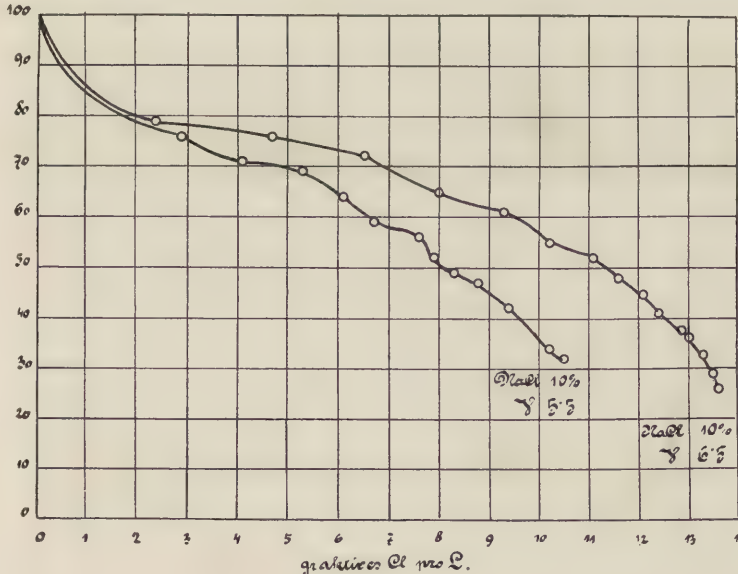




Fig. 146.

Tabelle XIV.

Salzlösung: 17 kg NaCl pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 47 A.
Stromdichte 1380 A. pro qm.
Hintereinanderschaltungen 10.
Spannung 55 Volt = 5,5 Volt pro Zelle.
Temperatur 15° C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 4,0 | 70,8 | 5,9 | 42,5 |
| 7,37 | 64,5 | 6,4 | 23,0 |
| 9,69 | 56,3 | 7,4 | 17,5 |
| 11,46 | 49,2 | 8,5 | 14,8 |
| 12,46 | 42,2 | 9,8 | 13,6 |
| 13,20 | 38,1 | 10,9 | 12,8 |
| 13,58 | 33,5 | 12,4 | 12,5 |
| 13,83 | 29,8 | 13,9 | 12,3 |
| 14,07 | 26,9 | 15,5 | 12,1 |
| 14,21 | 24,4 | 17,0 | 11,9 |
| 14,40 | 22,5 | 18,4 | 11,8 |
| 14,46 | 20,7 | 20,1 | 11,7 |
| 14,50 | 17,8 | 23,3 | 11,7 |
| 14,51 | 16,6 | 25,0 | 11,7 |
| 14,56 | 15,7 | 26,5 | 11,7 |

Tabelle XV.

Salzlösung: 24,5 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 20 A.
Stromdichte 580 A. pro qm.
Hintereinanderschaltungen 5.
Spannung 20 Volt = 4 Volt pro Zelle.
Temperatur 13° C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 1,86 | 72,3 | 4,2 | 132,0 |
| 2,75 | 71,6 | 4,2 | 89,2 |
| 3,54 | 69,5 | 4,4 | 69,2 |
| 4,27 | 67,2 | 4,5 | 57,4 |
| 4,97 | 65,4 | 4,6 | 49,3 |
| 5,64 | 63,6 | 4,8 | 43,5 |
| 6,23 | 61,5 | 4,9 | 39,4 |
| 6,76 | 59,4 | 5,1 | 36,3 |
| 7,27 | 57,5 | 5,3 | 33,7 |
| 7,74 | 55,7 | 5,4 | 31,7 |
| 8,09 | 53,8 | 5,6 | 30,3 |
| 8,41 | 51,6 | 5,9 | 29,1 |
| 8,76 | 49,8 | 6,1 | 28,0 |
| 9,04 | 48,0 | 6,3 | 27,1 |
| 9,33 | 46,4 | 6,5 | 26,3 |

Tabelle XVI.

Salzlösung: 24,5 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 50 A.
Stromdichte 1460 A. pro qm.
Spannung 27,5 Volt = 5,5 Volt pro Zelle.
Hintereinanderschaltungen 5.
Temperatur 11,5 ° C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 2,73 | 85,7 | 4,9 | 89,8 |
| 5,24 | 82,3 | 5,1 | 46,8 |
| 7,67 | 80,4 | 5,2 | 31,9 |
| 9,47 | 75,0 | 5,5 | 25,9 |
| 10,98 | 70,0 | 5,9 | 22,3 |
| 12,24 | 65,1 | 6,4 | 20,0 |
| 13,25 | 60,4 | 6,9 | 18,5 |
| 14,07 | 56,2 | 7,4 | 17,4 |
| 14,76 | 52,5 | 7,9 | 16,6 |
| 15,30 | 49,0 | 8,5 | 16,0 |
| 15,73 | 45,9 | 9,1 | 15,6 |
| 16,09 | 43,6 | 9,5 | 15,2 |
| 16,31 | 40,4 | 10,3 | 15,0 |

Tabelle XVII.

Salzlösung: 24,5 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 70 A.
Stromdichte 2050 A. pro qm.
Hintereinanderschaltungen 5.
Spannung 32,5 Volt = 6,5 Volt pro Zelle.
Temperatur 13,5 ° C.

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 3,81 | 85,3 | 5,8 | 64,3 |
| 7,13 | 80,0 | 6,1 | 34,4 |
| 9,83 | 73,9 | 6,6 | 24,9 |
| 11,89 | 67,5 | 7,3 | 20,6 |
| 13,82 | 62,9 | 7,8 | 17,7 |
| 15.41 | 58,6 | 8,4 | 15,9 |
| 16,41 | 53,6 | 9,2 | 14,9 |
| 17,10 | 49,1 | 10,0 | 14,3 |
| 17,66 | 45,2 | 10,8 | 13,9 |
| 18,04 | 41,7 | 11.8 | 13,6 |
| 18,31 | 38,5 | 12,7 | 13,4 |
| 18,50 | 35,7 | 13,7 | 13,2 |
| 18.86 | 31,2 | 15,7 | 13,0 |
| 19,04 | 27,7 | 17,7 | 12,9 |
| 19,08 | 24,7 | 19,9 | 12,8 |

Die Kurven in Fig. 147 zeigen wieder die Zunahme der Stromausbeute bei steigender Stromdichte für die Konzentration von 24,5 kg NaCl pro 100 l.

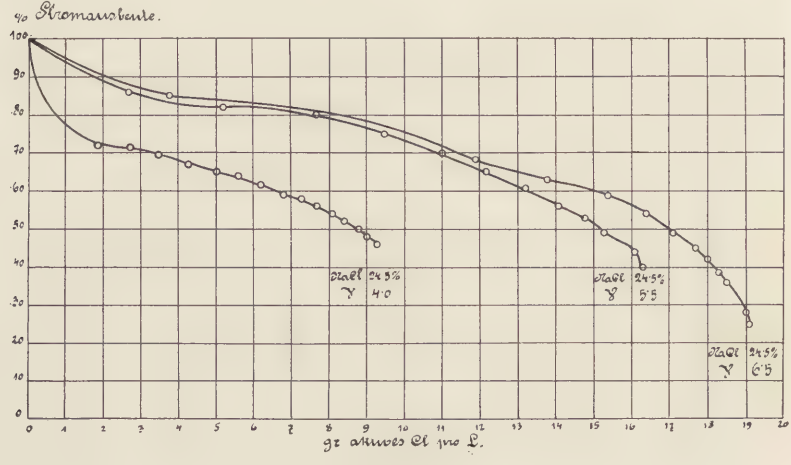



Fig. 147.

Vergleicht man die Ausbeutekurven für gleiche Spannung und verschiedene Konzentration, so erhält man das in Fig. 148 dargestellte Bild, aus welchem hervorgeht, dass die Stromausbeute mit steigender

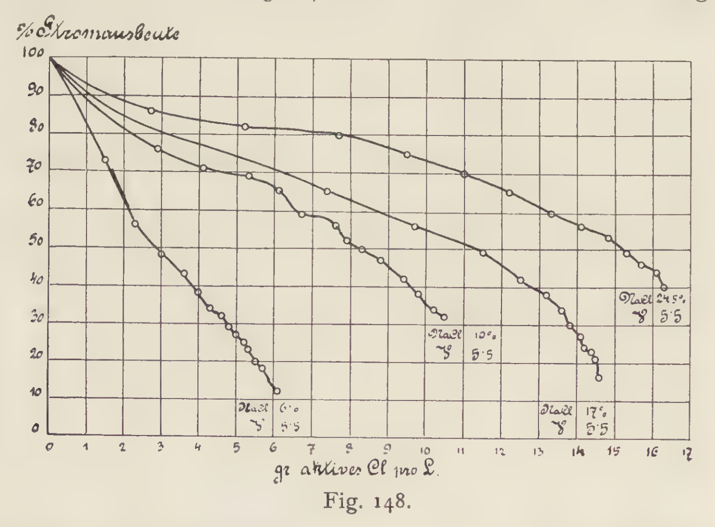



Fig. 148.

Konzentration der Salzlösung bei gleichen Gehalten an aktivem Chlor zunimmt.

Bei diesen mit Acheson'schen Kohlen dargestellten Bleichflüssigkeiten wurde auch das Zurückgehen des Gehaltes an aktivem

Chlor bei längerem Stehen untersucht. Es zeigt sich dabei die auffällige Tatsache, dass die Lösungen, wenn sie länger elektrolysiert werden, also höhere Chlorgehalte aufweisen, schneller im Gehalt an aktivem Chlor zurückgehen. Die in der nachstehenden Tabelle XVIII wiedergegebenen Resultate entstammen dem Elektrolysierversuche mit einer Salzlösung von 17 kg pro 100 l. Dieser Versuch ist in der früher gebrachten Tabelle XIV angeführt.

Tabelle XVIII.

| Probe-nahme nach | I | | II | | III | | IV | | V | | VI | | VII | | VIII | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % Chlor | % Ab-nahme | % Chlor | % Ab-nahme | % Chlor | % Ab-nahme | % Chlor | % Ab-nahme | % Chlor | % Ab-nahme | % Chlor | % Ab-nahme | % Chlor | % Ab-nahme | % Chlor | % Ab-nahme |
| 0 Tagen | 0,737 | — | 1,146 | — | 1,320 | — | 1,383 | — | 1,421 | — | 1,446 | — | 1,450 | — | 1,456 | — |
| 1 „ | 0,577 | 21,7 | 0,758 | 33,8 | 0,677 | 48,7 | 0,569 | 58,8 | 0,530 | 62,7 | 0,474 | 67,2 | 0,397 | 72,6 | 0,351 | 75,9 |
| 2 „ | 0,418 | 41,9 | 0,568 | 50,4 | 0,467 | 64,6 | 0,358 | 74,1 | 0,351 | 75,3 | 0.305 | 78,9 | 0,211 | 85,4 | 0,172 | 88,2 |
| 4 „ | 0,281 | 61,9 | 0,386 | 66,3 | 0,312 | 76,4 | 0,217 | 84,3 | 0,196 | 86,2 | 0,147 | 89,7 | 0,105 | 92,8 | 0,070 | 95,2 |
| 6 „ | 0,184 | 75,0 | 0,283 | 75,3 | 0,215 | 83,7 | 0,134 | 90,3 | 0,113 | 92,0 | 0,074 | 94,9 | 0,053 | 96,3 | 0,039 | 97,3 |
| 7 „ | 0,159 | 78,4 | 0,258 | 77,5 | 0,189 | 85,7 | 0,116 | 91.6 | 0,102 | 92,8 | 0,069 | 95,1 | 0,044 | 97,0 | 0,032 | 97,8 |
| 9 „ | 0,049 | 93,3 | 0,169 | 85,2 | 0,106 | 92,0 | 0,032 | 97,7 | 0,010 | 99,3 | 0,010 | 99,3 | 0,010 | 99,3 | 0,010 | 99,3 |

Die in der zweiten Reihe jedes Versuches angeführten Prozentzahlen beziehen sich auf den Rückgang des Gehaltes an aktivem Chlor in Prozenten des ursprünglichen Gehaltes. Die Resultate werden noch übersichtlicher, wenn man die prozentuellen Rückgänge graphisch darstellt.

Die entsprechenden Kurven zeigt Fig. 149.

Mit Ausnahme des letzten Punktes der Kurve I sind alle Resultate sehr gut übereinstimmend.

Verfahren Corbin 1893.

Ebenfalls anfangs der neunziger Jahre ging auch Corbin, dessen monopolare Anordnung wir an früherer Stelle besprochen haben, zur bipolaren Schaltung über, das Platin als Elektrodenmaterial beibehaltend. Da es sich allem Anscheine nach Corbin hauptsächlich darum handelte, ein Verfahren für seine eigene Papierfabrik in Lancey (Isère) auszuarbeiten, so finden sich über die bipolare Anordnung Corbins keine Patente vor, sondern wurde die Apparatur ziemlich geheim gehalten.

Beschreibung.

Einige Daten veröffentlichte Navarre über dieses Verfahren in „Le Papier“.[1]) Corbin kam zur selbständigen Konstruktion

1) Siehe auch: L'industrie électro-chimique III. (1899) S. 49. El. Chem. Ztschrft. 1899—1900. S. 268. Chem. Ztg. Repertorium Nr. 22. 1899. S. 219. Jacobsen: Repertorium 1899. II. S. 499.

von Bleichapparaten infolge von Enttäuschungen, die auch er mit dem Hermiteschen Verfahren, welches er in seiner Papierfabrik einführte, erleben musste.

Der Corbinsche Apparat besteht im wesentlichen aus einem Kasten aus isolierendem Material, an dessen Stirnseiten die beiden mit der Stromquelle verbundenen Endplatten eingesetzt sind. Zwischen

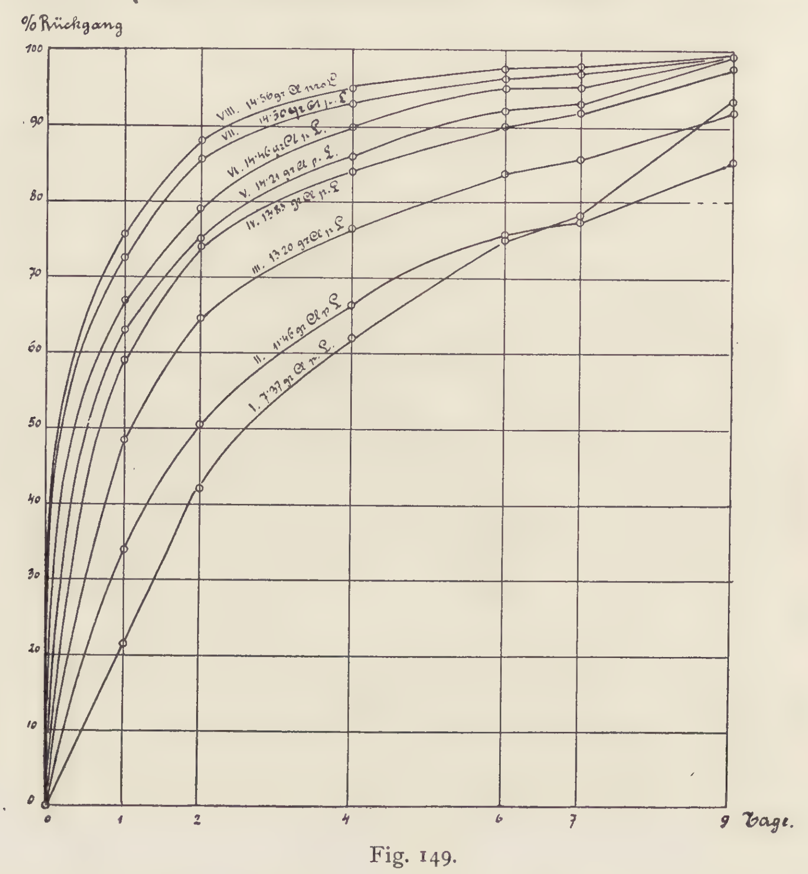


Fig. 149.

diese beiden Endplatten und parallel zu denselben ist eine Anzahl von untereinander isolierten Mittelleitern eingesetzt. Die Mittelleiter bestehen aus Platin. Der Polwechsel wird auch bei Corbin angewandt. Im Anfange hatte Corbin ein ziemlich ungleiches Arbeiten der einzelnen Mittelplatten, da die Nebenschlüsse um die Platten ziemlich stark und natürlich, je nach der Entfernung des Mittelleiters von den Endplatten, verschieden gross waren. Diesem Übelstande half Corbin durch Einspannen der Mittelleiter in isolierende Rahmen, welche gegen die Kastenwand abgedichtet waren, ab.

Die Elektrolyseure in Lancey bestehen aus 13 Elektroden, haben also 12 Serienschaltungen. Sie werden mit 150 Ampère bei 120 Volt, also mit 10 Volt pro Zelle betrieben. Der Kraftverbrauch pro Apparat beträgt also 18 Kw. Jeder Apparat soll im stande sein 750 kg Sulfitcellulose in 24 Stunden zu bleichen. Als Elektrolyt wird eine Lösung mit 2,5 Prozent Chlornatrium angewendet. Corbin verwendet die Salzlösung immer wieder und bewertet den Salzverbrauch mit 20 kg für 100 kg Sulfitzellstoff.[1])

Ausbeute.

Wenn wir aus diesen Zahlen eine Übersicht über Kraftverbrauch, Stromausbeute und Salzkonsum gewinnen wollen, so können wir wieder von der Annahme ausgehen, dass 4 Prozent Elektrolytchlor in Form von Hypochlorit für die Bleiche von Sulfitcellulose jedenfalls genügen. Es würde also dann der Apparat in 24 Stunden 30 kg aktives Chlor liefern. Die theoretisch mögliche Produktion ist $150 \times 10 \times 1{,}323 \times 24 = 47{,}6$ kg, die Stromausbeute daher rund 63 Prozent. Es finden sich jedoch nirgends Angaben, für welche Chlorkonzentration diese Zahlen gelten. Der Kraftverbrauch wäre $\frac{18 \text{ Kw} \times 24^{h}}{30 \text{ kg}} = 14{,}4 \text{ Kw}^{h}$ pro 1 kg aktives Chlor. Der Kraftverbrauch ist sehr hoch, was wohl durch die Verwendung dünner Salzlösung und wiederholtes Elektrolysieren der Lösung seine Erklärung finden dürfte. Die Corbinsche Anlage in Lancey muss also wohl sehr billige Wasserkraft zur Verfügung haben. Der Salzverbrauch pro 1 kg Chlor beträgt nach obigen Angaben $\frac{20}{4} = 5$ kg. Die Anordnung der Anlage ist aus der schematischen Skizze in Fig. 150 ersichtlich. In derselben bezeichnet *A* den Elektrolyseur, *B* ein Kühlgefäss, *C* den Bleichholländer, *D* die Waschtrommel, *E* das Bassin, in

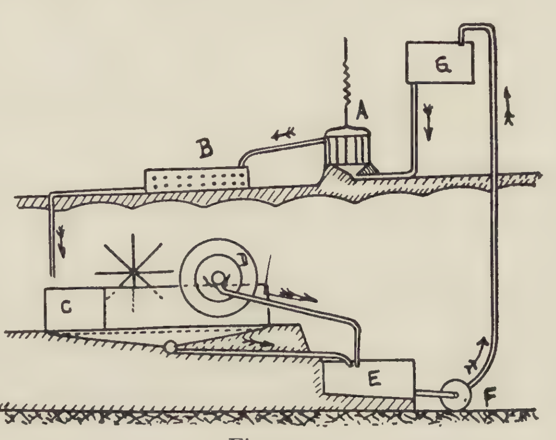



Fig. 150.

1) Siehe auch: Brochet: Revue de phys. et chim. IV. S. 535. Revue générale des matières colorantes VII. S. 109. L'Ind. électro-chimique IV. S. 101. Chem. Ztg. Repert. 1901. S. 75. Danneel: Jahrbuch der Elektroch. VIII. S. 485.

welches die von der Waschtrommel ablaufende Lösung und der nach der Bleiche abfallende Elektrolyt gesammelt wird, *F* eine Zentrifugalpumpe zum Heben der Lösung, *G* das Speisereservoir für den Elektrolyseur.

Anlagekosten.

Corbin berechnet die Anlagekosten für die tägliche Bleiche von 3000 kg Zellstoff, also für 120 kg elektrolytisches Chlor als Bleichlösung in 24 Stunden mit rund 48000 Mk. Wir kämen also, wenn wir wieder 1 und 5 Pfg. als Grenzpreise für Salz und Kraft annehmen, zu folgenden Betriebskosten.

Betriebskosten.

Tabelle XIX.

| | Kraft à 1 Pfg. | | Kraft à 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|
| | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| 120 kg Chlor à 14,4 $Kw^h$ = 1728 $Kw^h$ . . . . . . . | Mk. 17,28 | Mk. 17,28 | Mk. 86,40 | Mk. 86,40 |
| 30 × 20 = 600 kg Salz . . . | „ 6,— | „ 30,— | „ 6,— | „ 30,— |
| 10% Amortisation auf 350 Tage | „ 13,72 | „ 13,72 | „ 13,72 | „ 13,72 |
| Summe | Mk. 37,00 | Mk. 61,00 | Mk. 106,12 | Mk. 130,12 |
| Daher 1 kg Chlor | „ 0,31 | „ 0,51 | „ 0,88 | „ 1,08 |

Ausübung.

Nach direkten Mitteilungen Corbins an den Verfasser ist das Verfahren nur in zwei Anlagen im Betriebe, nämlich in der bereits erwähnten Papierfabrik Corbins in Lancey seit etwa 8 Jahren mit 5 Elektrolyseuren, mit welchen täglich 3000 kg Sulfitcellulose gebleicht werden, ferner in der „Blanchisserie et teinturerie de Thaon les Vosges“ seit 1896, wo ein Elektrolyseur von 20 PS. täglich 12000 kg Baumwollgewebe in 12 Stunden bleicht. Diese Anlage benötigte früher 1 kg Chlorkalk pro 100 kg Gewebe, also 120 kg Chlorkalk oder rund 40 kg aktives Chlor. Nach dieser Angabe dürfte der Apparat in Thaon, wo nur Dampfkraft zur Verfügung steht, wohl mit höherer Salzkonzentration und geringerem Kraftbedarf pro kg erzeugtes Chlor arbeiten, als oben für Lancey angegeben.

Verfahren Vogelsang. D. G. M. 14716 (1893).

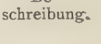
Ein Verbindungsglied zwischen den eben besprochenen Anordnungen Kellners und Corbins bilden die ebenfalls um das Jahr 1893 aufgetauchten Konstruktionen Vogelsangs. Dieselben sind in dem D. G. M. 14716 vom 2. Juni 1893 und in dem öst.-ung. Privilegium 43/4681 vom 30. Dezember 1893 niedergelegt.

Patentanspruch.

Der Anspruch des öst.-ung. Privilegiums lautet:

„Ein Apparat zur elektrolytischen Behandlung von Flüssigkeiten, gekennzeichnet durch einen entweder mit seiner Bodenfläche geneigt

liegenden oder aufrecht stehenden, aus einem die Elektrizität nicht leitenden Material bestehenden Kasten, in welchem plattenförmige Elektroden mit gleichem Abstand voneinander so angeordnet sind, dass sie die zwecks elektrolytischer Behandlung dem Apparat zugeführte Flüssigkeit wechselweise entweder auf- und absteigend, oder von rechts nach links und umgekehrt laufend leiten, wobei der immer von einer Elektrode auf die nächste übergehende elektrische Strom die Flüssigkeit fortwährend durchstreicht und die verlangte Umwandlung in derselben bewirkt.“




Die beiden in dem Patentanspruch bezeichneten Ausführungsformen sind in den Figuren 151 und 152 schematisch dargestellt. In beiden Fällen ist *a* der aus nichtleitendem Material hergestellte Kasten. Bei Fig. 151

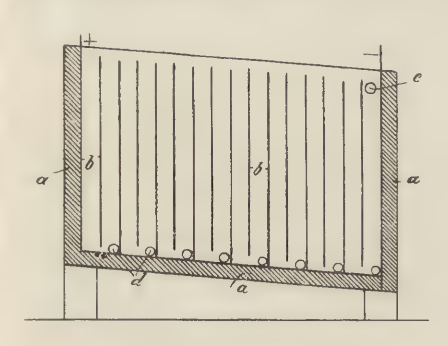



Fig. 151.

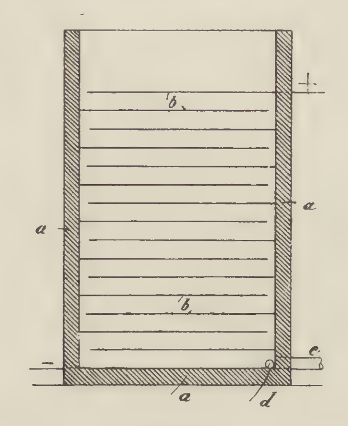



Fig. 152.

liegt der Boden des Kastens *a* in seiner Längsrichtung geneigt. Die Stirnwände sind an ihrer Innenseite mit einer aus Metall oder einem anderen leitenden Material bestehenden Elektrode *b* belegt. Zwischen diesen beiden Endelektroden ist eine weitere je nach der Länge des Kastens grössere oder kleinere Anzahl von plattenförmigen Elektroden in gleichmässigen Abständen voneinander so angeordnet, dass sie mit ihren Seitenkanten dicht an die Seitenwände des Kastens *a* anschliessen, mit ihren Unter- und Oberkanten aber abwechselnd höher oder tiefer stehen, wobei die tieferstehenden Elektroden-Unterkanten dicht auf dem Boden des Kastens *a* aufsitzen. Auf diese Weise wird ein langer zwischen den Elektroden *b* auf- und absteigender Kanal gebildet, dessen einzelne von je zwei Elektroden begrenzte Abteilungen wechselweise über und unter der sie scheidenden Elektrode miteinander in Verbindung stehen.

Ein gleichartiger Kanal wird bei der in Fig. 152 dargestellten Ausführungsform dadurch gebildet, dass die an der Vorder- und

Hinterwand des Kastens *a* mit ihren betreffenden Kanten dicht abschliessenden Platinelektroden *b* wechselweise sich an die rechte oder linke Kastenwand dicht anlegen. Es entsteht dadurch ein zickzackförmiger Kanal mit horizontalen Abteilungen.

Der Elektrolyt wird der höchsten Kanalabteilung zugeführt und fliesst bei Fig. 151 abwechselnd über und unter den Elektroden weiter. Bei *c* tritt der Elektrolyt aus. Die Öffnungen *d* dienen für Reinigungszwecke. Nach der Beschreibung des angeführten deutschen Gebrauchsmusters verwendete Vogelsang für die Mittelplatten mit Platinfolie belegte Bleistreifen.

Ausübung.

Wir sehen also in den Vogelsangschen Vorschlägen nur sehr geringe Abweichungen von dem Kellnerschen „Elektrolyser für Kleinbetrieb", wodurch auch das Fehlen eines D. R. P. erklärlich ist. Die mit Platinfolie belegten Elektroden mit einem von Chlor angreifbaren Metall an der Kathodenseite haben die bei der Besprechung des Kellnerschen Bleichblocks erwähnten Übelstände.

Das Vogelsangsche Verfahren ist in mehreren deutschen Baumwollfärbereien zur Anwendung gelangt.

Nach Wartner[1]) wurde dasselbe z. B. von H. Wünsches Erben-Eberbach i. S., Gebr. Hofmann-Neugersdorf, C. G. Hofmann-Neugersdorf, Gebr. Laurenz-Ochtrup, Gebr. Wicke-Obercunnersdorf, F. W. Kloss-Cunewalde und anderen Firmen benutzt.

Anlagekosten.

Ein Elektrolyseur für die tägliche Bleiche von 750 kg Baumwollgarn soll auf 3600 Mk. zu stehen gekommen sein. Die normalen Apparatentyps waren für 65 und 110 Volt Spannung bei 50 Ampère gebaut.

Ausbeute.

Literaturangaben über die Stromausbeute des Verfahrens konnte der Verfasser keine ausfindig machen. Nach privaten Mitteilungen einer Firma, welche den Vogelsangschen Elektrolyseur im Betrieb hatte, lieferte ein Apparat für 60 V. 60 Ampère mit einer Salzlösung von rund 6 kg in 100 l in 11 Stunden 2750 l Bleichflüssigkeit mit einem Chlorgehalt von 2,8 g im Liter. Die theoretische Menge bei Annahme von 5 Volt Zellenspannung beträgt $60 \times 12 \times 11 \times 1{,}323 = 10{,}48$ kg, die erreichte Leistung $2750 \times 2{,}8 = 7{,}7$ kg, mithin die Stromausbeute 73,5 Prozent, der Kraftverbrauch 5,2 $Kw^h$ und der Salzverbrauch 21,5 kg pro 1 kg aktives Chlor. Die Gesamtkosten pro 1 kg

1) El. Chem. Ztschr. 1897—98. S. 261. Jacobsen: Repertorium 1896. II. S. 373. 1898. I. S. 119. Leipziger Färber-Zeitung 1895. S. 449 und 1901. S. 49. Chem. Rundschau 1895. S. 87. Chem. Ztg. Repertorium 1897. S. 91. Hölbling: Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 167. Fischer: Jahresbericht 1901. II. S. 520.

aktives Chlor bewegen sich also innerhalb der in nachstehender Tabelle angegebenen Grenzen:

Tabelle XX.

| | Kraft 1 Pfg. | | Kraft 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|
| | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg |
| 5,2 Kw^h | Pfg. 5,2 | Pfg. 5,2 | Pfg. 26,0 | Pfg. 26,0 |
| 22 kg Salz | „ 22,0 | „ 110,0 | „ 22,0 | „ 110,0 |
| 10 % Amortisation | „ 13,0 | „ 13,0 | „ 13,0 | „ 13,0 |
| Summe | Mk. 0,40 | Mk. 1,28 | Mk. 0,61 | Mk. 1,49 |

Die Anordnung der Kammern etc. hat Vogelsang mehrfach geändert, ohne jedoch von dem Zirkulationsprinzip abzugehen. Auf Änderungen im Aufbau der Elektroden, die Vogelsang vorgenommen hat, werden wir später zurückkommen.

Wir finden nun in den weiteren Konstruktionen Kellners und Vogelsangs, welche das Platin als Elektrodenmaterial beibehielten, das Bestreben an diesem doch verhältnismässig teueren Elektrodenmaterial nach Möglichkeit zu sparen, ohne die Leistungsfähigkeit der Bleichelektrolyseure zu vermindern.

Verfahren Kellner. D. R. P. 99880 (1894).

Zunächst wäre das D. R. P. 99880 Kellners vom 10. Mai 1894 auf „doppelpolige Elektroden“ anzuführen.[1])

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„Doppelpolige Elektroden für elektrolytische Apparate, bestehend aus Drähten, Streifen oder Bändern aus Platin, welche eine undurchlässige Wand oder Platte aus nichtleitendem Stoffe so durchdringen, dass ihre Spitzen oder Kanten frei vorstehen“.

Beschreibung.

Das Charakteristische dieser Anordnung ist also, dass keine leitenden Flächen, sondern leitende Spitzen oder Kanten einander gegenüberstehen. Es entweichen daher die Gase sehr leicht, die Reduktionserscheinungen an der Kathode werden stark vermindert, und da man mit den wirksamen Teilen der Elektroden sehr nahe aneinander rücken kann, wird die Stromdichte eine sehr hohe.

1) Die analogen Auslandspatente sind: Österreich 44/2289 vom 8. Juni 1894. Ungarn 693 vom 27. Juni 1894. Schweiz 8536 vom 10. Mai 1894. Frankreich 238423 vom 10. Mai 1894. Belgien 111559 vom 27. August 1894. Italien 28/36347 vom 30. Juni 1894. England 9285 vom 10. Mai 1894. Schweden 5909 vom 10. Mai 1894. Norwegen 3777 vom 10. Mai 1894. Siehe ferner: El. Chem. Ztschr. 1899—1900. S. 19. Jacobsen: Repertorium 1898. II. S. 662. Fischer: Jahresbericht 1898. S. 289. Schoop: Elektrische Bleicherei 1900. S. 10.

Die schematischen Zeichnungen der Patentschrift sind in den Figuren 153 bis 155 wiedergegeben. Wie Fig. 153 zeigt, können als Elektroden kurze Platindrahtstücke *a* angewendet werden, welche eine als Träger dienende Scheidewand *b* aus nichtleitendem Material durchdringen, so dass ihre Enden beiderseits der Scheidewand frei vorstehen. Die Wand *b* kann in Form einer Platte hergestellt sein und bildet mit den durchgesteckten Platindrähten eine Spitzenelektrode. Die Elektroden können ferner in Form von Bändern oder Folien *a* zwischen die die Scheidewand bildenden Streifen *b* aus Glas oder Ebonit eingeklemmt werden, wie aus Fig. 154 ersichtlich. Das Ganze kann dadurch in eine starre Form gebracht werden, dass die abwechselnd aufeinanderfolgenden Bänder *a* und Streifen *b* mit einem oder mehreren Ebonitstreifen *f* umschlossen werden (Fig. 155), in welche die beiden letzten keilförmig gestalteten Glas- oder Ebonitstreifen $b^1 b^2$ eingetrieben werden. Die die Scheidewände bildenden

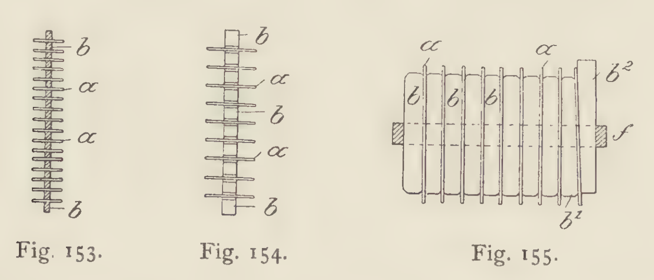



Fig. 153. Fig. 154. Fig. 155.

Streifen *b* können auch hohl hergestellt sein, um Kühlflüssigkeit durch sie hindurchzuleiten.

Ausübung.

Die in der Technik eingeführten Apparate dieses Systems beruhten auf der ersten in den schematischen Skizzen dargestellten Ausführungsform, den kurzen durch eine isolierende Platte durchgesteckten Platindrahtstücken.

Das System wurde zuerst in grösserem Maassstabe in der Zellstofffabrik der Kellner-Partington-Paper-Pulp-Co. in Hallein mit 8 Elektrolyseuren für je 120 A. 110 V. eingeführt. Die von der Siemens & Halske A.G.-Wien gebauten Apparate bestanden, wie aus den Figuren 156 und 157 ersichtlich, aus einem Hartgummitrog *A* von prismatischer Form, welcher oben offen war und unten in einen viereckigen pyramidenförmigen Ansatz *B* mit Rohrstutzen *C* überging.

An den beiden Längsseiten waren vorstehende Leisten *D* angebracht, welche als Auflager für die doppelpoligen Elektroden dienten. Zwischen den Elektroden stieg der Elektrolyt, welcher bei *C* eingepumpt wurde, auf, und floss seitlich in die beiden Längsrinnen *E*

über, aus welchen er durch die Ansätze *F* abgelassen wurde. Die Mittelplatten bestanden, wie aus den Fig. 158 und 159 ersichtlich, aus rechteckigen Hartgummiplatten *G*, welche an der Unterkante und

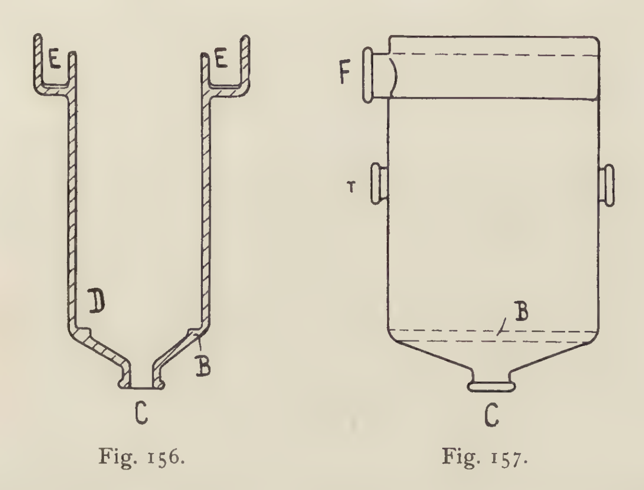



Fig. 156. Fig. 157.

nahezu in der ganzen Länge der Seitenkanten mit einer Verstärkungsleiste *H* versehen waren. Diese Leisten hatten an der unteren Kante halbkegelförmige Aussparungen *I*, so dass, wenn zwei solche Platten aneinander gestossen wurden, nach oben sich verjüngende Kanäle entstanden, durch welche sich der bei *C* aufsteigende Elektrolyt in die durch die seitlichen Verstärkungen zweier Platten und die Wände *G* hergestellten Räume verteilte. Dadurch, dass die seitlichen Versteifungen nicht ganz bis zum oberen Rande der Mittelplatte reichten, entstanden getrennte seitliche Überläufe für jeden Zellenraum, aus welchen der Elektrolyt in die Sammelrinnen *E* und durch die Stutzen *F* aus dem Apparat ausfloss. Die dünnen Teile der Platten *G* waren nun mit einer grossen Anzahl kurzer Platinstifte von 0,01 mm Durchmesser besetzt. Dieselben wurden in der Weise eingebaut, dass die Mittelplatte zuerst aus Weichgummi geformt, dann mit dem Platindraht durchnäht und hierauf vulkanisiert wurde. Die Platindrahtstiche wurden

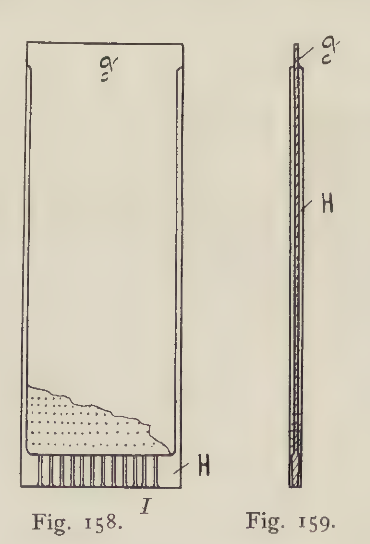



Fig. 158. Fig. 159.

dann überall in der Mitte auseinandergeschnitten und die Stifte durch Aufbürsten mit einer Metalldrahtbürste aufgerichtet. Der Elektrolyt wurde wiederholt durch den Apparat gepumpt und aussen wieder gekühlt, so dass bei Anwendung einer Salzlösung von 10 kg in 100 l und einem Endchlorgehalt von 10 g im Liter bei jedem Durchgang ca. 0,5 g Chlor pro Liter hinzukamen.

Die beiden Endplatten waren analog wie die Mittelplatten hergestellt, nur wurden an einer Seite die Platindrahtstiche nicht aufgeschnitten, sondern untereinander mit Kupferdrähten verlötet, diese in ein Zuleitungskabel zusammengeführt und letzteres sowie die Lötstellen durch ein Hartgummirohr und eine Platte mit entsprechendem Verguss durch Isolationsmaterialien vor dem Angriff der Flüssigkeit geschützt. Die beiden Zuleitungen zu den Endplatten gingen dann durch Stopfen durch die beiden Rohrstutzen *k* an den Stirnseiten der Elektrolyseure.

Diese Apparatenform war wohl so ziemlich das Beste, was man sich bezüglich Energieausbeute und Platinausnützung wünschen konnte.[1]) Leider war jedoch die Haltbarkeit des Hartgummis eine zu geringe. Der Schwefel des Ebonits wurde verhältnismässig rasch oxydiert, um die Platinstifte entstanden auf beiden Seiten (da ja regelmässig wegen der Kalkausscheidung aus dem Steinsalz die Pole gewechselt wurden) kraterförmige Aushöhlungen, die endlich zusammenstiessen, worauf das Platinstiftchen seinen Halt verlor und herausfiel.

Das ideale Material für solche Mittelplatten wäre natürlich Glas oder Steinzeug, doch ist es bisher nicht gelungen, die Konstruktionsschwierigkeiten mit diesen Materialien zu überwinden. Die Siemens- & Halske A. G.-Wien, welche auf dem Gebiete der elektrischen Bleiche mit Kellner gemeinsam arbeitet, hat später noch verschiedene Materialien versucht, um die Mittelplatten durch Nähen herstellen zu können, so z. B. Zelluloidblätter mit einer Zwischenlage von Guttapercha, Glimmerplatten mit Guttaperchaeinlage etc., doch war die Haltbarkeit keine viel bessere und wurde infolgedessen diese Ausführungsform wieder zurückgestellt, da Kellner andere Anordnungen ersann, die geringere Fabrikationsschwierigkeiten boten und auf welche wir später zu sprechen kommen werden.

Da wir es aber bei den „Spitzenelektroden“ keineswegs mit einem aufgegebenen Konstruktionsprinzip zu tun haben, so ist es wohl von Interesse, einige nähere Angaben über die mit denselben erzielten Resultate zu machen:

---

1) Siehe auch: Häussermann: Ztschr. f. El. Chem. 1896—97. S. 39.

Tabelle XXI.

Salzlösung: 5 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 32 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 20.
Spannung 100 Volt = 5 Volt pro Zelle.
Temperatur 24° C. (15 bis 33° C.).

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 1,18 | 51,3 | 7,4 | 42,4 |
| 2,15 | 46,8 | 8,1 | 23,2 |
| 3,09 | 44,9 | 8,4 | 16,2 |
| 4,16 | 41,3 | 9,1 | 12,0 |
| 5,14 | 39,4 | 9,6 | 9,7 |
| 6,00 | 36,2 | 10,4 | 8,3 |
| 7,00 | 34,4 | 11,0 | 7,1 |
| 8,00 | 32,4 | 11,7 | 6,2 |

Tabelle XXII.

Salzlösung: 10 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 50 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 10.
Spannung 54 Volt = 5,4 Volt pro Zelle.
Temperatur 23 ° C. (18 bis 28 ° C.).

| g Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|
| 1,08 | 59,3 | 6,9 | 92,6 |
| 2,15 | 56,3 | 7,2 | 46,5 |
| 3,19 | 54,8 | 7,4 | 31,4 |
| 5,24 | 53,3 | 7,6 | 19,1 |
| 6,04 | 50,3 | 8,1 | 16,5 |
| 7,08 | 49,5 | 8,2 | 14,1 |
| 8,16 | 47,3 | 8,6 | 12,3 |
| 9,00 | 46,2 | 8,8 | 11,1 |

Die seitlichen Kanäle, in welche der Elektrolyt übersteigt, gaben zu beträchtlichen Nebenschlüssen Veranlassung. Es wurde daher auch eine Apparatenform konstruiert, bei welcher aus jedem Zellraum die Bleichlösung getrennt durch lange Kautschukschläuche abfloss. Dadurch wurde natürlich die Stromausbeute erhöht. Nachstehend sind zwei Versuchsreihen mit dieser Arbeitsweise angegeben:

Tabelle XXIII.

Salzlösung: 5 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 33 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 10.
Spannung 63 Volt = 6,3 Volt pro Zelle.
Temperatur 22 ° C. (14 bis 30 ° C.).

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw^h pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 1,18 | 70,4 | 6,8 | 42,4 |
| 2,12 | 68,0 | 7,0 | 23,6 |
| 3,09 | 66,2 | 7,2 | 16,2 |
| 4,00 | 63,5 | 7,5 | 12,5 |
| 5,14 | 61,9 | 7,7 | 9,7 |
| 6,08 | 58,9 | 8,1 | 8,2 |
| 7,01 | 58,2 | 8,2 | 7,1 |
| 7,51 | 57,0 | 8,3 | 6,7 |

Tabelle XXIV.

Salzlösung: 20 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 64 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 10.
Spannung 52 Volt = 5,2 Volt pro Zelle.
Temperatur 24 ° C. (18 bis 30 ° C.).

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw^h pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 1,22 | 76,3 | 5,1 | 163,9 |
| 2,40 | 73,1 | 5,4 | 83,3 |
| 3,02 | 72,4 | 5,4 | 66,2 |
| 4,17 | 69,6 | 5,6 | 47,9 |
| 5,27 | 68,7 | 5,7 | 37,9 |
| 6,39 | 68,0 | 5,8 | 31,3 |
| 7,00 | 67,7 | 5,8 | 28,6 |
| 8,00 | 67,0 | 5,9 | 25,6 |

Die Kurven über die in den vier vorstehenden Tabellen angegebenen Stromausbeuten sind in Fig. 160 enthalten.

Verfahren Kellner. D. G. M. 47 398 (1895).

Auf einem ähnlichen Prinzipe wie die Kellnersche „Spitzenelektrode“ beruht die „Flachdrahtelektrode“ desselben Erfinders, welche in Deutschland durch das G. M. 47 398 vom 12. Oktober 1895, in Österreich durch das Privilegium 45/4437 vom 22. November 1895 geschützt wurde.

Schutzanspruch.

Der Anspruch des deutschen Gebrauchsmusters lautet:

„Elektroden, bestehend aus durchlöcherten Platten von nichtleitendem Materiale, durch welche Platindrähte nach Art von Reihnähten gezogen sind, so dass auf beiden Elektrodenflächen abwechselnd kurze Drahtstücke freiliegen, wobei die Zwischenräume zwischen den Lochwandungen und den die Löcher durchsetzenden Drahtteilen mit einer von den bei der Elektrolyse auftretenden Stoffen nicht angreifbaren Masse verschlossen sind, so dass jeder Platindraht doppelpolig wirkt.“

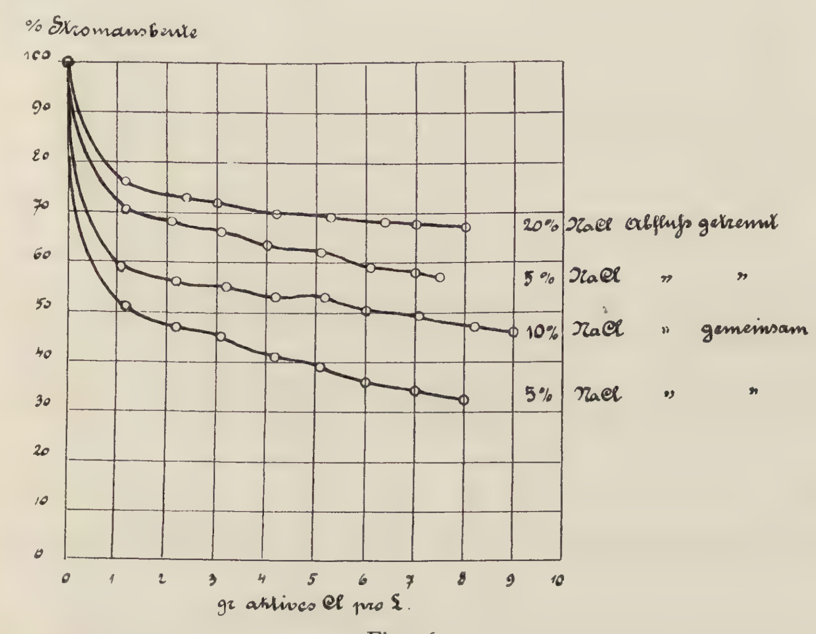



Fig. 160.

Beschreibung.

Die Fig. 161 stellt eine derart hergestellte Elektrode im Schnitt, Fig. 162 die Gruppierung solcher Elektroden zu einer Batterie dar.

Wie bereits aus dem Anspruche hervorgeht, wird die Elektrode in der Weise hergestellt, dass eine mit Löchern *a* versehene Platte *A* aus nichtleitendem Material mit Platindrähten so durchnäht oder durchzogen wird, dass Reihnähte entstehen und abwechselnd auf der einen und anderen Plattenfläche kurze Drahtstücke freiliegen. Die Löcher, durch welche der Draht frei hindurchgeht, sollen mit Asphalt oder einer anderen, von den bei der Elektrolyse auftretenden Produkten nicht angreifbaren Masse ausgefüllt werden. Solche Platten mit doppelpolig wirkenden Drähten werden am besten hintereinander geschaltet und der Strom durch zwei hinter die beiden äussersten Elektroden-

platten eingestellte Metallplatten $B$ zugeführt, wie dies aus Fig. 162 ersichtlich ist.

Ausübung.

Die Herstellung solcher Platten ist also dieselbe wie bei den „Spitzenelektroden“, nur werden die einzelnen Stiche nicht durchschnitten und die Drahtstücke nicht aufgerichtet. Die Fabrikationsschwierigkeiten sind dieselben wie bei der Spitzenelektrode. Diese Schwierigkeiten führten Kellner zu der noch heute im Gebrauch stehenden und weit verbreiteten Elektrodenkonstruktion, zu den bipolar wirkenden, mit Platindraht umwickelten Glasplatten.

Verfahren Kellner. D. R. P. 104 442 (bipolare Drahtelektrode) (1896).

Diese Anordnung Kellners wurde durch das D. R. P. 104442 vom 25. April 1896 unter der Bezeichnung „Spitzen- oder Kantenelektroden“ als Zusatz zu dem früher besprochenen D. R. P. 99880 geschützt.[1])

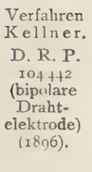



Fig. 161.

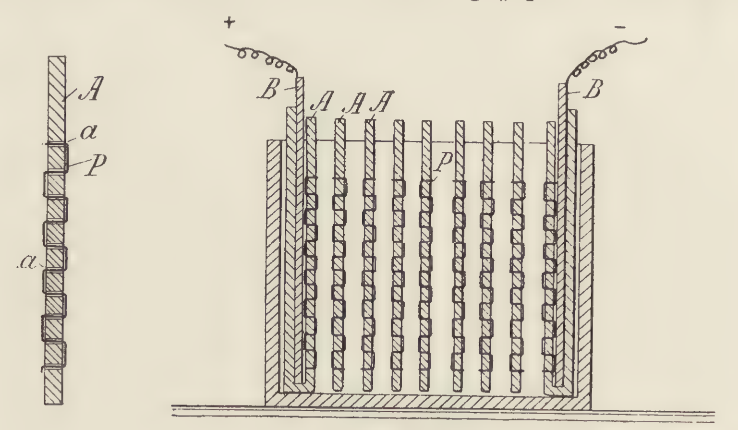



Fig. 162.

Patentanspruch.

Der Anspruch des deutschen Patentes lautet:

„Eine Ausführungsform der durch das Hauptpatent Nr. 99880 geschützten Elektrode, dadurch gekennzeichnet, dass eine undurchlässige Wand oder Platte aus nichtleitendem Stoff mit Drähten oder Drahtgeweben aus Platin umgeben wird, so dass die eine Seite zur Aufnahme, die andere zur Abgabe des elektrischen Stromes dient.“

Beschreibung.

Bevor wir zu den in der Praxis eingeführten Ausführungsformen dieser Anordnung übergehen, wollen wir das Wichtigste aus den prinzipiellen Angaben der Patentschrift anführen.

1) Die analogen Auslandspatente sind: Österreich 47/987 vom 21. März 1897, Ungarn 9075 vom 10. Juni 1896, Schweiz 13723 vom 6. Januar 1897, Frankreich 238423 vom 6. Juli 1896, Belgien 122360 vom 4. Juni 1896, Italien 31/42090 vom 6. Juli 1896, England 16057 vom 20. Juli 1896, Schweden 8554 vom 30. Juni 1896, Canada 55130 vom 4. März 1897.

Die Figuren 163 bis 168 stellen mehrere für die praktische Verwendung geeignete Ausführungsformen solcher Elektroden, sowie einen Längs- und Querschnitt durch einen mit solchen Elektroden ausgerüsteten elektrolytischen Apparat dar.

Wie ersichtlich, besteht die in Fig. 163 dargestellte Elektrode aus einem beispielsweise in Form einer Platte erzeugten Nichtleiter

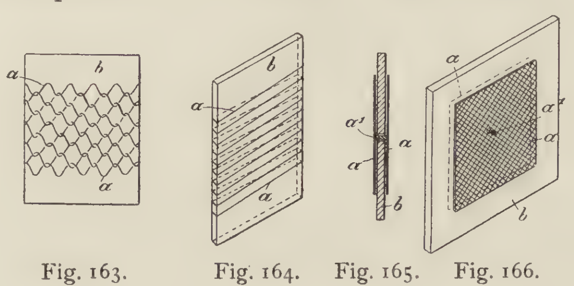


Fig. 163. Fig. 164. Fig. 165. Fig. 166.

aus Glas, Porzellan etc., welcher in ein aus Pladindraht bestehendes Netz *a* gesteckt ist, dessen Maschenweite je nach dem Elektrodenabstand 3 bis 8 mm beträgt.

An Stelle eines Netzwerkes, Geflechtes oder Gewebes von Drähten kann auch ein einziger langer Platindraht, wie in Fig. 164, angewendet werden, welcher um die nichtleitende Platte mehrfach herumgewunden

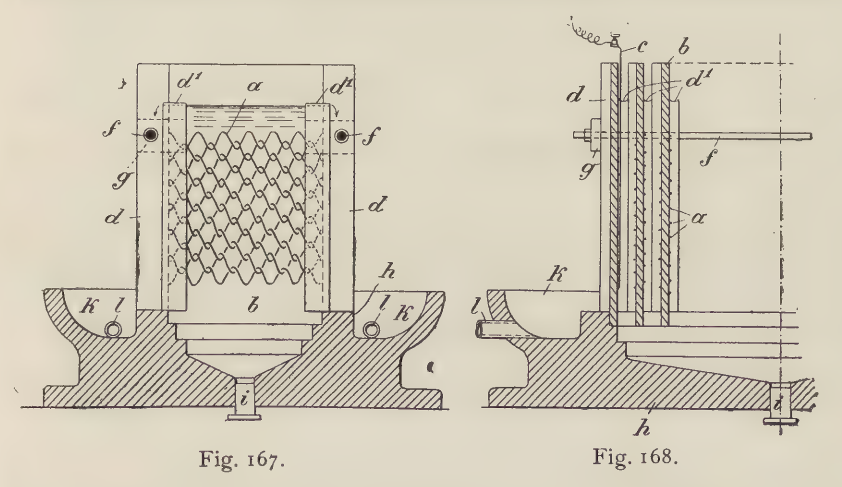


Fig. 167. Fig. 168.

ist, so dass die einzelnen Windungen je nach der Entfernung von der zunächststehenden zu bestrahlenden Elektrode einen gegenseitigen Abstand von 3 bis 5 mm haben.

Derartige Elektroden wirken nicht nur wie eine volle Platinplatte, so dass bedeutend an Platin gespart wird, sondern lassen auch ausserordentlich hohe Stromdichten zu.

Die aus Drahtnetzen oder Geweben hergestellten Elektroden können auch in der Weise ausgeführt werden, dass zwei auf den Seitenflächen des Nichtleiters *b* angebrachte Platinnetze *a* durch einen in ein Loch der Platte *b* eingedichteten mit Platin überzogenen Kupferbolzen $a^1$ oder durch mehrere solcher in Löcher eingedichtete Bolzen oder durch die das Netz bildenden Drahtenden selbst stromleitend miteinander verbunden werden, wie dies aus den Figuren 165 und 166 zu entnehmen ist, oder es kann der Platindraht *a* in Form von Reihnähten durch die mit entsprechenden Löchern versehene Platte *b* durchgezogen werden, so dass auf beiden Seitenflächen der letzteren zahlreiche kurze Drahtstücke blossliegen, welche durch die durch die Löcher geführten Drahtteile leitend miteinander verbunden sind. Selbstverständlich müssen die Löcher der Platte mit einer von den bei der Elektrolyse auftretenden Stoffen nicht angreifbaren Masse ausgefüllt werden.

Zum Zwecke der praktischen Verwendung derartiger Elektroden in einem elektrolytischen Apparate wird beispielsweise bei der in Fig. 164 gezeichneten Elektrode die Platte *b*, um welche der Draht *a* in Windungen von entsprechendem Abstande herumgelegt ist, in die Nuten von Leisten oder Seitenteilen *d* aus Glas, Porzellan etc. eingeschoben, welche einerseits den Abstand zwischen den Elektroden bestimmen und konstant erhalten, andererseits den zwischen zwei Elektroden befindlichen Teil des Elektrolyten von jenem zwischen zwei anderen solchen Elektroden getrennt halten und dadurch Stromverluste durch Nebenschlüsse hintanhalten.

Die Figuren 167 und 168 veranschaulichen einen elektrolytischen Apparat mit solchen doppelpoligen Elektroden. Die Seitenteile *d* der parallel nebeneinandergestellten Elektroden werden durch Zugstangen *f*, welche durch korrespondierende Bohrungen dieser Seitenteile und durch über die Endplatten gelegte Querstücke *g* hindurchgehen, zusammengehalten und fest zusammengeschraubt. Der derart hergestellte Elektrodenblock wird in eine Wanne *h* gestellt, welche im Boden mit einem Einlaufrohr *i* für den Elektrolyten und seitlich mit Rinnen *k* und Ablaufrohren *l* versehen ist.

Die Endplatten sind durch die Klemmen *c* mit den Poldrähten einer Stromquelle verbunden. Der eintretende Elektrolyt steigt zwischen den Elektrodenplatten in voneinander getrennten Schichten auf, wird durch die Wirkung der freiliegenden Drahtenden elektrolysiert und fliesst über die zu diesem Zwecke bei $d^1$ an einer Seite der Platten kürzer gehaltenen und rinnenartig getrennten

Seitenteile $d$ herab in die Rinnen $K$ der Wanne, aus welchen er durch die Rohre $l$ abläuft.[1])

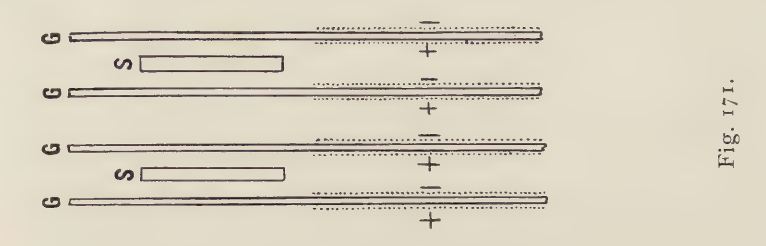



Fig. 171.

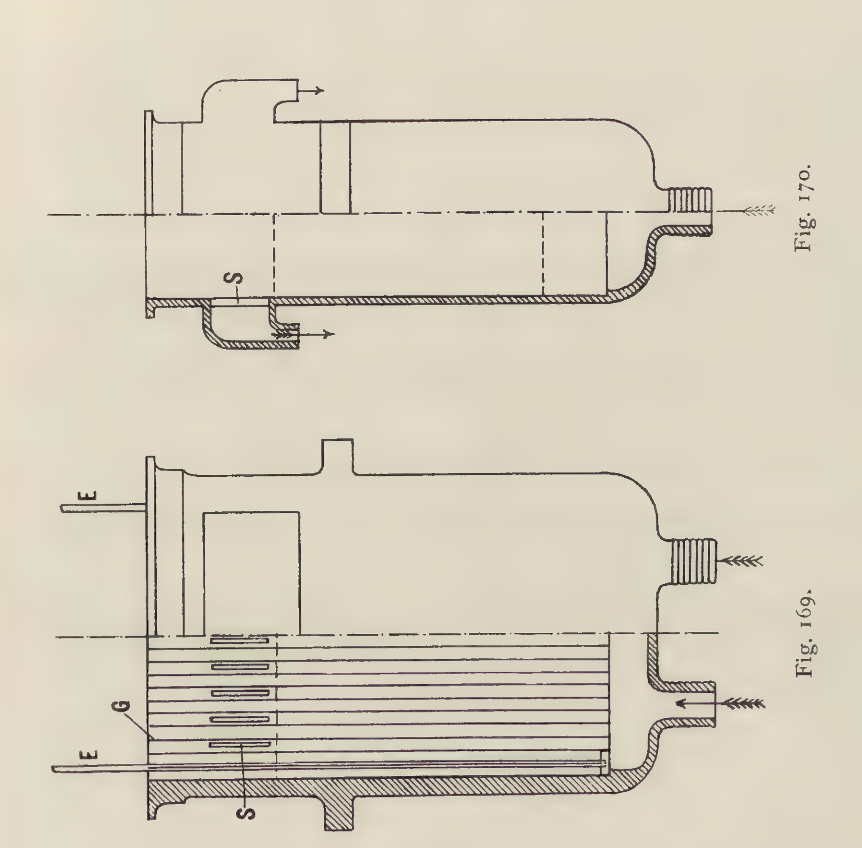



Fig. 170.

Fig. 169.

Ausübung. a) Konstruktion.

Die in der Patentbeschreibung angeführte Konstruktionsform der Apparate ist speziell für jene Fälle berechnet, wo die Elektro-

1) Siehe auch: Ztschr. f. El. Ch. 1897—1898. S. 347. Ztschr. f. El. Ch. 1899—1900. S. 344. El. Chem. Ztschr. 1899—1900. S. 196. Fischer: Jahresbericht 1899. S. 246. Holzt: Die Schule des Elektrochemikers. S. 457. Schoop: Elektrische Bleicherei (1900) S. 11.

lyseure erst an Ort und Stelle der Verwendung aufgebaut werden. Für transportfähige Apparate ist die Anordnung eine etwas andere und soll dieselbe, als der weitaus häufigere Fall, nachstehend ein-

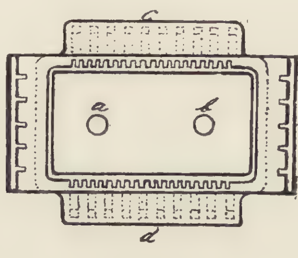
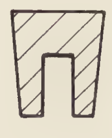
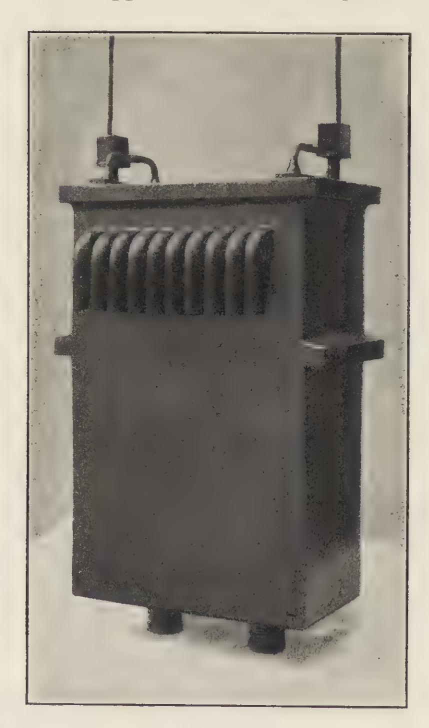


Fig. 172.


Fig. 173.

gehender beschrieben werden. — Schematisch ist die Anordnung solcher Apparate aus den Figuren 169 bis 172 ersichtlich.


Fig. 174.

Als Behälter für den Elektrolyten dient ein prismatischer Kasten. Derselbe wurde bei den ersten ausgeführten Anlagen aus Hartgummi hergestellt. Da jedoch der Kasten infolge des Druckes der Flüssigkeit und der Temperaturerhöhung bei der Elektrolyse doch etwas ausgebaucht und auch vom Hypochlorit angegriffen wurde, so wurde zu Kästen von Steinzeug übergegangen. Diese Steinzeugkästen haben am Boden je nach der Grösse der Apparate 1 oder 2 Einlaufrohre für den Elektrolyten. An den Seitenwänden sind Nuten von schwalbenschwanzförmigem Querschnitt, in welche unter Abdichtung mit Naturgummistreifen von dem in Fig. 173 dargestellten Querschnitt die mit 10 prozentigem Platiniridiumdraht von 0,1 mm Durchmesser bewickelten Glasplatten eingesetzt werden. Die Platten ruhen unten auf einer leistenförmigen Verdickung des Kastenbodens auf. Der Elektrolyt steigt in den durch

die Mittelplatten gebildeten Kammern auf und fliesst durch Schlitze in der Kastenwand und darangesetzte knieförmige Ablaufrohre ab. Eine perspektivische Ansicht des Steinzeugkastens zeigt Fig. 174, während aus Fig. 175 die in die Nuten eingesetzten Mittelleiter ersichtlich sind.

Eine Ansicht der Mittelplatten zeigt Fig. 176.[1])

Die Endplatten, welche an die Pole der Stromquelle angeschlossen werden, bestanden bei den ersten Apparaten aus fünf

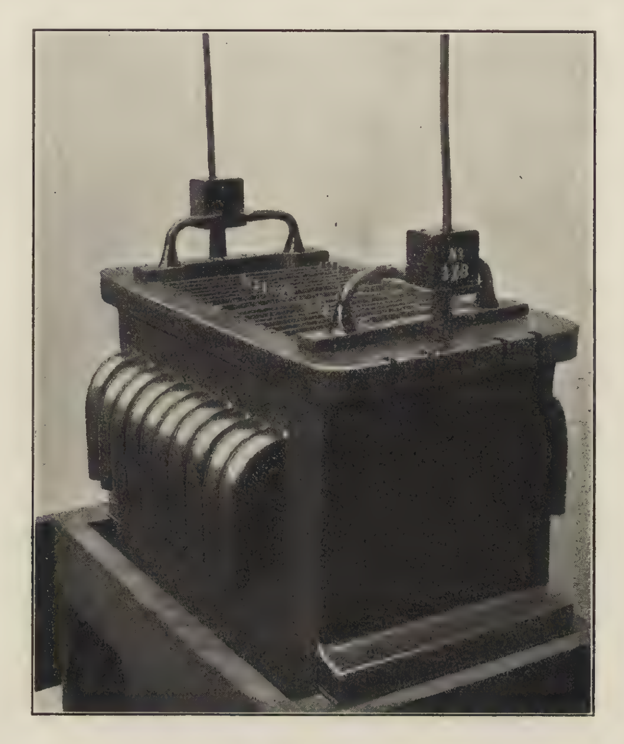


Fig. 175.

massiven mit Platinblech überschweissten Kupferstangen *a*, siehe Fig. 177, welche in flexible Kabel übergingen, die unterhalb der vorspringenden Leiste des oberen Kastenrandes zu einer gemeinsamen gut isolierten Kontaktschiene geführt wurden. Zwischen die platinierten Kupferstäbe waren dünne Platinfolien *b* geschweisst. Da diese Bleche aber die an den Mittelleitern erreichbaren Stromdichten nicht ganz auszunützen gestatteten, so wurden zunächst, ähnlich

1) Siehe auch: Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 164.

einem Reibeisen, spitze Winkel in das Blech eingeschlagen, wie in einem Felde in Fig. 177 ersichtlich gemacht ist, und die dadurch entstehenden dreieckigen Lappen aufgerichtet. Später wurde auch für die Endplatten zur Verwendung von Draht in Form von Gewebe übergegangen und zwar zunächst zu der in Fig. 178 dargestellten Konstruktion. [1])

Um mechanische Beschädigungen der Endplatten durch die federnden Stromableitungen zu vermeiden, wurden dann die verplatinierten Metallstäbe in der in den Figuren 179 und 180 dargestellten Weise starr verbunden und mittels einer speziellen Fixir-



Fig. 176.




Fig. 177.

vorrichtung, wie aus Fig. 175 ersichtlich, an den Stirnwänden der Kästen angeordnet.

b) Elektrochemische Daten.

Die Apparate arbeiten bei Anwendung eines Elektrolyten mit 10 kg Kochsalz im Liter und bei normaler Stromstärke mit 5 bis 6 Volt pro Zelle. Die Stromdichte, welche hierbei erreicht wird, ist eine ausserordentlich hohe. Eine Mittelplatte eines normalen Apparates für 120 Ampère 110 Volt ist mit 150 m Platiniridiumdraht von 0,1 mm Durchmesser bespannt. Es entfallen also auf jede Seite 75 m. Nimmt man an, dass bloss die Hälfte des Drahtes wirksam

---

1) Siehe auch: Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 164.

ist, welche der entgegengesetztpoligen Elektrode zugekehrt ist, und vernachlässigt man selbst die in den Nuten der Seitenwand unwirksamen Teile der Windungen, so ergibt dies eine wirksame Oberfläche von 0,01177 $m^2$ auf 120 Ampère oder rund 10200 Ampère pro $m^2$. Selbst wenn man $^2/_3$ der Drahtoberfläche als wirksam annimmt, so

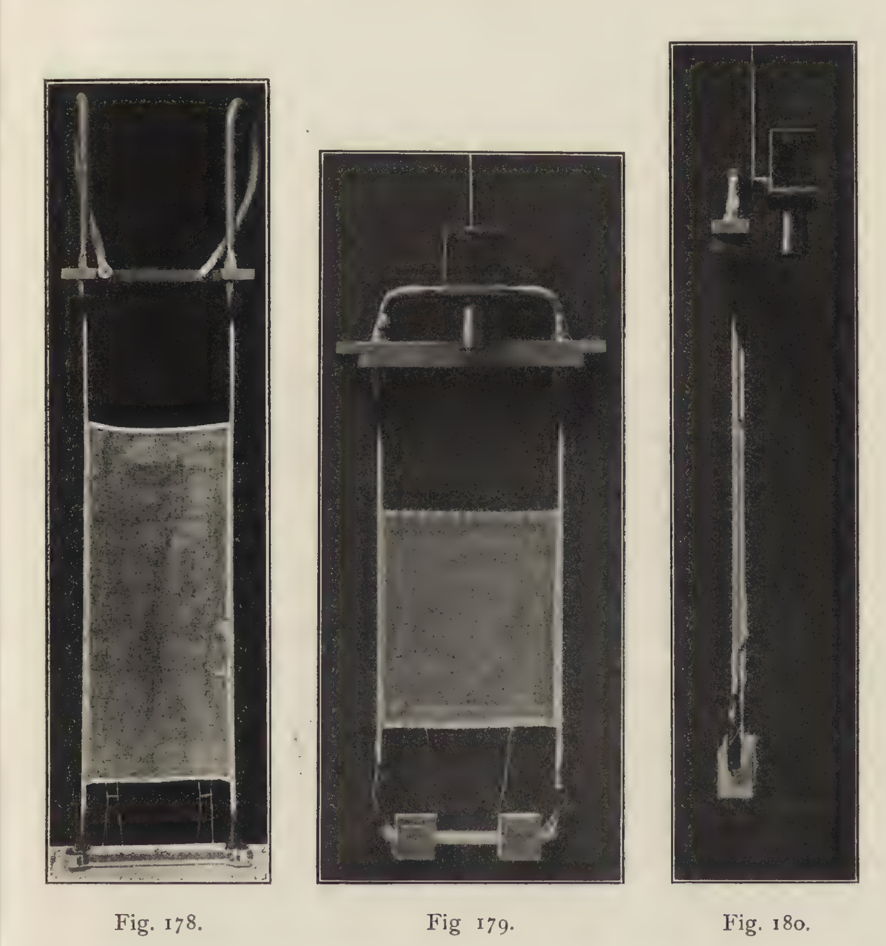


Fig. 178. Fig 179. Fig. 180.

resultiert noch immer eine Oberfläche von 0,0157 $m^2$ auf 120 Ampère oder rund 7600 Ampère pro $m^2$.

Die Stromausbeute ist natürlich, wie bei jedem Apparate, von der angewandten Konzentration des Elektrolyten und der Anreicherung an aktivem Chlor abhängig.

Nachstehend sind einige der Praxis entnommene Versuchsreihen wiedergegeben.

Tabelle XXV.

Salzlösung: 6,3 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 120 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 20.
Spannung 122 Volt = 6,1 Volt pro Zelle.
Temperatur 22,5 ° C.

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw^h pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 1.84 | 77,8 | 5,9 | 34,2 |
| 3,34 | 68,8 | 6,7 | 18,9 |
| 4,81 | 65,0 | 7,1 | 13,1 |
| 7,06 | 61,8 | 7,4 | 8,9 |
| 7,53 | 56,6 | 8,1 | 8,4 |
| 8,06 | 53,1 | 8,7 | 7,8 |
| 8,59 | 52,0 | 8,9 | 7,3 |
| 9,12 | 48,2 | 9,5 | 6,9 |
| 10,01 | 44,5 | 10,3 | 6,3 |

Tabelle XXVI.

Salzlösung: 10 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 137 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 20.
Spannung 112 Volt = 5,6 Volt pro Zelle.
Temperatur 22 ° C.

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw^h pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 3,09 | 81,5 | 5,2 | 32,4 |
| 5,02 | 77,3 | 5,5 | 19,9 |
| 6,85 | 68,6 | 6.2 | 14,6 |
| 7,99 | 62,7 | 6,7 | 12,5 |
| 9,30 | 60,7 | 7,0 | 10,7 |
| 10,44 | 58,2 | 7,3 | 9,6 |
| 11,36 | 55,0 | 7,7 | 8,8 |
| 12,07 | 52,1 | 8,1 | 8,3 |
| 12,78 | 49,7 | 8,5 | 7,8 |
| 12,96 | 45,9 | 9,2 | 7,7 |

Tabelle XXVII.

Salzlösung: 15 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 126 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 20.
Spannung 110 Volt = 5,5 Volt pro Zelle.
Temperatur 22 ° C.

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | $Kw^h$ pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 1,01 | 85,0 | 4,9 | 148,5 |
| 2,02 | 83,0 | 5,0 | 74,2 |
| 3,00 | 82,3 | 5,1 | 50,0 |
| 3,87 | 79,3 | 5,2 | 38,7 |
| 4,74 | 77,0 | 5,4 | 31,6 |
| 5,56 | 73,7 | 5,6 | 26,9 |
| 6,28 | 73,0 | 5,7 | 23,9 |
| 7,06 | 71,8 | 5,8 | 21,2 |
| 7,83 | 70,7 | 5,9 | 19,1 |
| 8,51 | 69,1 | 6,0 | 17,6 |
| 9,18 | 67,6 | 6,1 | 16,3 |
| 9,91 | 66,9 | 6,2 | 15,1 |
| 10,50 | 65,3 | 6,4 | 14,3 |
| 11,10 | 64,5 | 6,4 | 13,5 |
| 11,70 | 62,9 | 6,6 | 12,8 |
| 12,60 | 59,7 | 6,9 | 11,9 |
| 13,30 | 56,1 | 7,4 | 11,3 |
| 13,50 | 54,2 | 7,7 | 11,1 |

Tabelle XXVIII.

Salzlösung: 20 kg pro 100 l.
Mittelwerte: Stromstärke 130 Ampère.
Hintereinanderschaltungen 20.
Spannung 108 Volt = 5,4 Volt pro Zelle.
Temperatur 23 ° C.

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | $Kw^h$ pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 2,48 | 90,1 | 4,5 | 80,7 |
| 4,50 | 81,0 | 5,0 | 44,4 |
| 6,58 | 78,0 | 5,2 | 30,4 |
| 8,43 | 74 0 | 5,5 | 23,7 |
| 10,09 | 70,0 | 5,8 | 19,8 |

Die Kurven für die Stromausbeuten sind in Fig. 181 für die vorstehenden 4 Tabellen zusammengestellt.

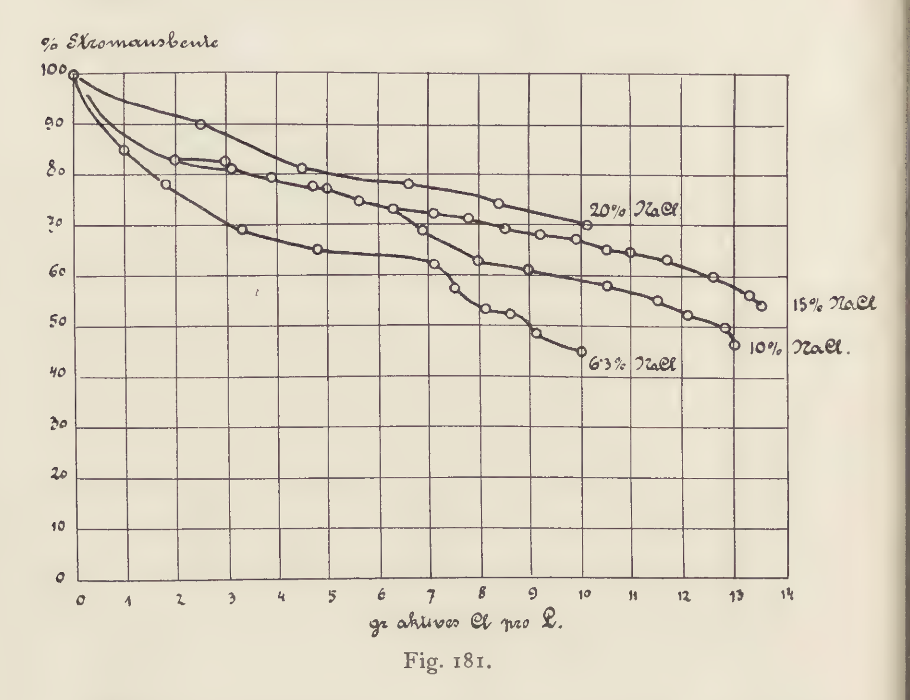



Fig. 181.

Dass die Anwendung des Elektrodenmateriales in Drahtform gegenüber Blechen eine grosse Materialersparnis mit Rücksicht auf die erzielbare Stromdichte bedeutet, kann man am besten aus einem vergleichenden Versuche ersehen, wenn man zwei Platinnetzelektroden verschiebbar anordnet und zwischen dieselben einen mit variabler Windungszahl versehenen Mittelleiter einschaltet.

Die Ergebnisse eines solchen von Engelhardt veranlassten Versuches seien nachstehend zusammengefasst:

Versuchsbedingungen:

Konstante Spannung zwischen den Endelektroden 10,0 Volt.
Temperatur 18 °C.
Elektrolyt 10 % NaCl chem. rein.
Gesamtwicklungsfläche des Mittelleiters = Gesamtwicklungsfläche der Endelektroden = $7{,}5 \times 7{,}8$ cm.

Verändert man nun die Anzahl der Windungen im Mittelleiter von 3 bis 80 und misst die erzielbare Stromstärke für verschiedene Abstände der Endelektroden von 3 bis 17 cm, so erhält man die in Fig. 182 dargestellten Kurven. Man ersieht aus diesen Stromkurven,

dass sich dieselben mit zunehmender Anzahl von Windungen sehr bald der Horizontalen nähern, also jenem Punkte, welcher ganz aneinanderliegenden Drähten, die dann wie eine geriffelte Platte wirken müssten, entsprechen würde. Dieser Punkt wird natürlich bei grösserer Elektrodenentfernung infolge des höheren Widerstandes des Elektrolyten früher erreicht als bei kleinerer Entfernung.

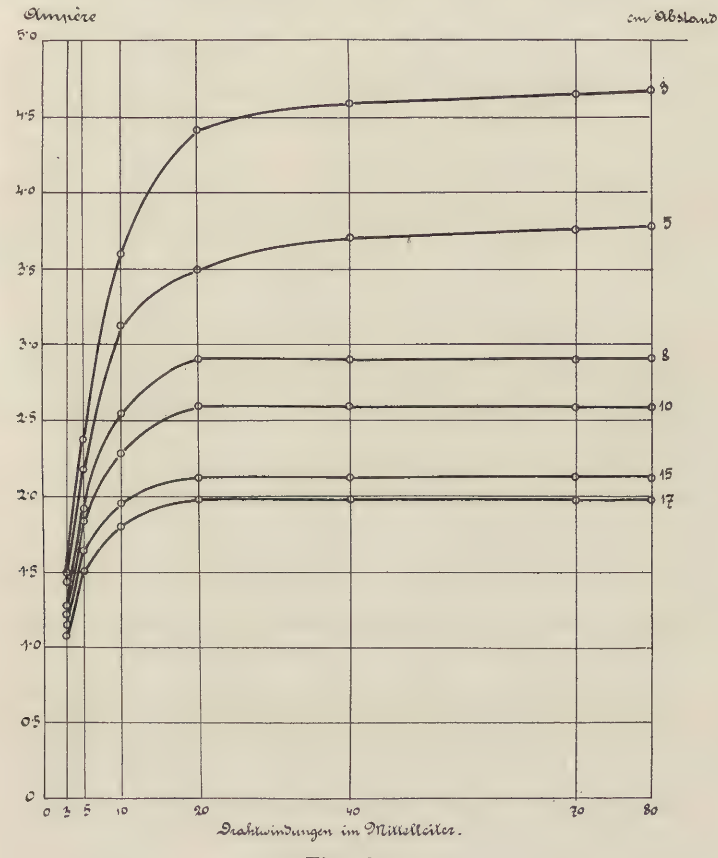



Fig. 182.

Durch diesen Versuch dürfte wohl Schoops Behauptung[1]), dass Platindraht keine höheren Belastungen zulasse als Platinblech genügend widerlegt sein.

c) Gesamtanordnung.

Die Gesamtanordnung einer Anlage mit Kellnerschen Elektrolyseuren ist etwas veränderlich, je nach dem Zweck, für welchen die Anlage dienen soll. Für Anlagen der Textilindustrie, die meistens nur mit einem einzigen Apparate arbeiten, führt die Firma Siemens &

1) Schoop: Elektrische Bleicherei (1900) S. 14.

Halske A. G.-Wien, welche diese Apparate baut, gewöhnlich die in den Figuren 183 und 184 dargestellte Anordnung aus.[1])

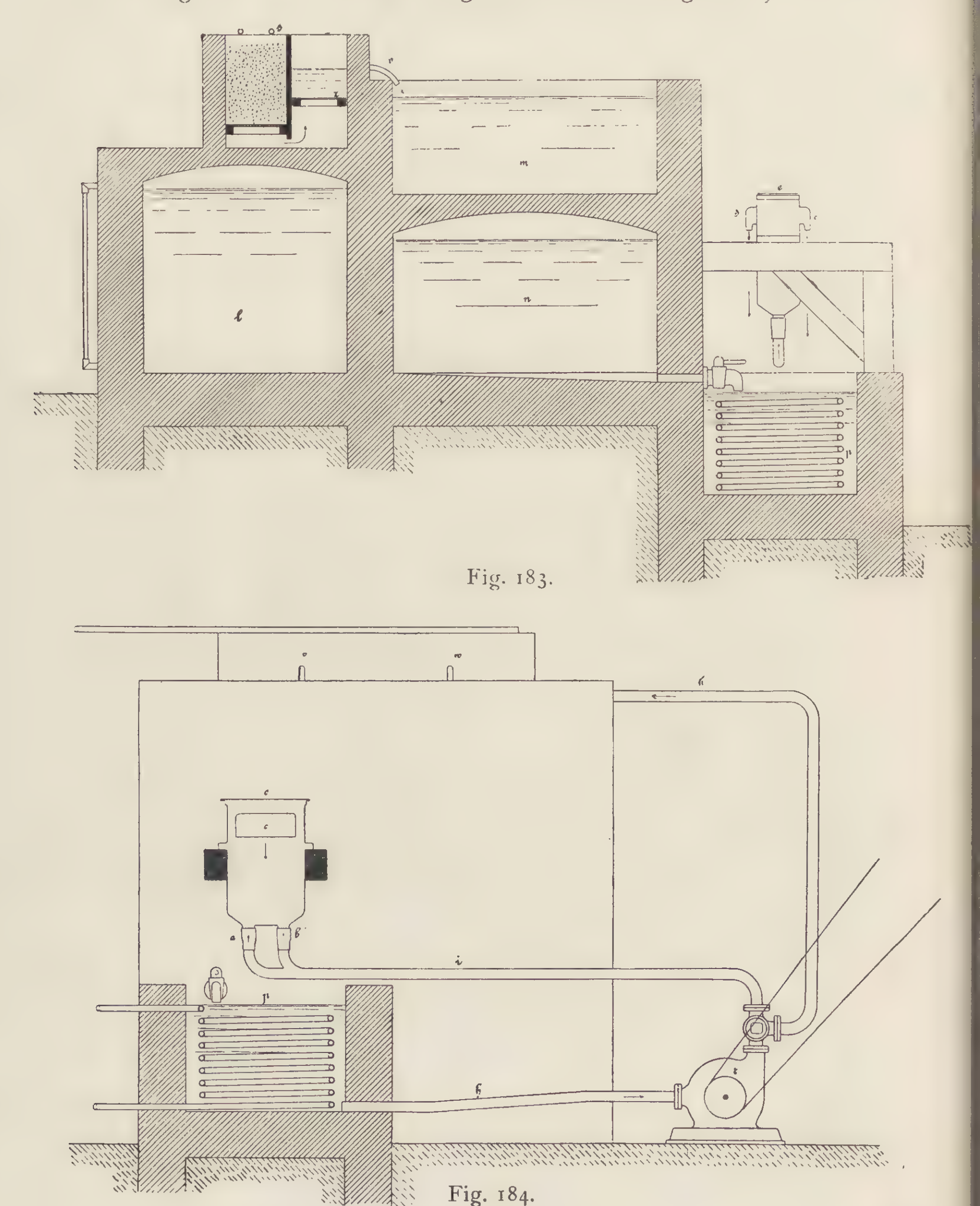


Fig. 183.

Fig. 184.

In den im Maassstabe von ca. 1 : 45 dargestellten schematischen Figuren bezeichnet der Kasten *s* links oben einen Dahlheimschen

1) Siehe auch: Ztschr. f. ang. Chemie. 1901. S. 189.

Salzlöser mit Filtriervorrichtung. Das Salz in der linken Abteilung liegt auf Filtersteinen oder einer durchlochten Bleiplatte. Zwei Spritzrohre senden ihre Wasserstrahlen auf das Salz. Das Wasser dringt durch das Salz und sättigt sich immer mehr mit demselben, je weiter es nach unten kommt, läuft durch die Löcher der Bleiplatte, steigt in der Richtung des Pfeiles empor, filtriert von unten nach oben durch das Tuch *z* und fliesst durch das Bleirohr *v* ab. Der Rahmen des Filtertuches wird mit Filzstreifen an den Wänden abgedichtet. Salz kann jederzeit nachgeschüttet werden, so dass der Apparat ununterbrochen arbeitet, bis eine Reinigung nötig ist. Diese wird durch einen Spritzschlauch und ein Schmutzventil bewerkstelligt. Die Salzlösung gelangt aus dem Filterapparat *s* in das Mischgefäss *m*, wird in letzterem durch Zugabe von Wasser auf die erforderliche Verdünnung gebracht und dann durch einen am Boden befindlichen verschliessbaren Abfluss in das Vorratsgefäss *n* abgelassen, von wo es durch einen Hahn periodisch nach *p* abgelassen werden kann. Das Gefäss *p* enthält eine Kühlschlange aus Hartblei und in einiger Entfernung über derselben ist der Elektrolyseur auf einem Holzgerüst befestigt.

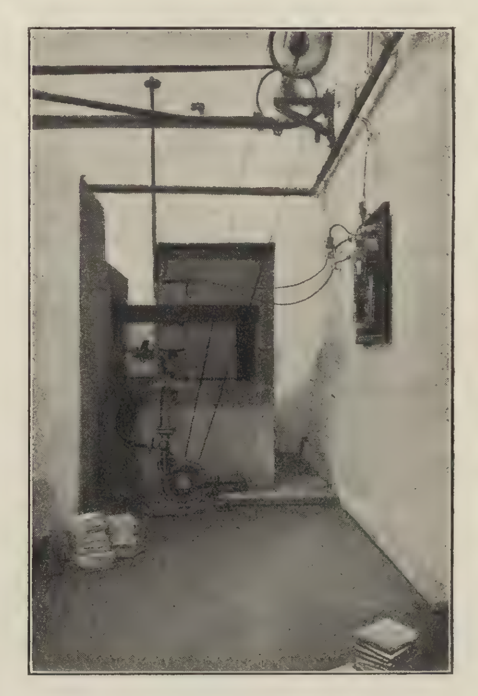


Fig. 185.

Ein zweiter Schnitt durch die Anordnung zeigt in Fig. 184 den Weg der Laugenzirkulation. Nachdem das Gefäss *p* mit Salzlösung gefüllt ist, wird die aus Hartblei hergestellte Zentrifugalpumpe *t* in Bewegung gesetzt. Die Pumpe saugt aus *p* durch das Bleirohr *h* und hebt die Flüssigkeit durch das Bleirohr *i* und die Zuführungsstutzen *a* und *b* in den Elektrolyseur *c*. In letzterem steigt sie zwischen den Elektroden auf, wird zum Teil zersetzt, fliesst durch die in Fig. 169 gezeichneten Schlitze in der Kastenwand und fällt zu beiden Seiten durch die knieförmigen Ablaufstutzen *c* und *d* in das Gefäss zurück. Diese Zirkulation der Flüssigkeit wiederholt sich

so lange, bis der gewünschte Gehalt an aktivem Chlor erreicht ist. Ist dies der Fall, so wird durch Umstellen des Dreiweghahnes an der Pumpe *t* die fertige Bleichlauge aus *p* durch das Rohr *k* in das Reservoir *l* entleert. Dieses Reservoir ist mit einem Wasserstandsrohr nebst Skala versehen. Ein Injektor gestattet die vorgeschriebene Menge Bleichlauge aus dem Reservoir nach dem Verwendungsorte zu schaffen. Die Dynamomaschine kann entweder in der Nähe der Elektrolyseure oder in einem beliebigen anderen Raume aufgestellt werden. Die Zuleitung des Stromes geschieht am besten mit gut gestrichenen blanken Leitern auf Isolatoren. Die Reservoire werden am besten aus mit Zement verputztem Mauerwerk hergestellt.



Fig. 186.

Da die Elektrolyseure nur aus Steinzeug, Glas und Platiniridium und die Reservoire aus Zement hergestellt werden, so ist die Widerstandsfähigkeit der ganzen Anlage eine sehr hohe. Selbst Hartblei und Weichgummi sind nur in äusserst beschränktem Maasse angewendet und ist so jede Gefahr ausgeschlossen, die Bleichlauge zu verunreinigen. Eine nach dem eben besprochenen Prinzipe aufgestellte Anlage in einer Baumwollbleicherei zeigt Fig. 185.

Für kleine Anlagen und jene Fälle, wo der Bleicher die ganze Anlage fertig beziehen will, hat die Firma F. Gebauer in Charlottenburg eine Anordnung zusammengestellt, die in Fig. 186 dargestellt ist.[1])

Bei dieser Anordnung sind Elektrolyseur, Pumpe, Laugenreservoir mit Kühlschlange und Dreiweghahn auf einer gemeinsamen

1) Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 168. Schoop: Elektrische Bleicherei (1900) S. 12. Revue générale des matières colorantes VII. S. 109.

Grundplatte zu einem kompendiösen Ganzen zusammengestellt. Die mit der Bleichlauge in Berührung kommenden Teile sind bei dieser Anordnung emailliert.

Für Anlagen, welche mit mehreren Elektrolyseuren arbeiten, also z. B. Papier- und Zellstofffabriken, Stuhlrohrbleichereien usw. werden natürlich die verschiedenen Teile der Anlage, wie Reservoire, Pumpen, Kühlschlangen usw. gemeinschaftlich für sämtliche Zersetzer hergestellt. So zeigt z. B. Fig. 187 die schematischen Schnitte einer Bleichanlage in einer Zellstofffabrik. Von der gleichen Anlage ist in den Fig. 188 und 189 die Aufstellung von 9 Elektrolyseuren à 20 PS. ersichtlich u. z. zeigt Fig. 188 eine Vorderansicht mit dem Schaltkasten, Fig. 189 eine Seitenansicht mit teilweise aufgedeckter Verschalung.

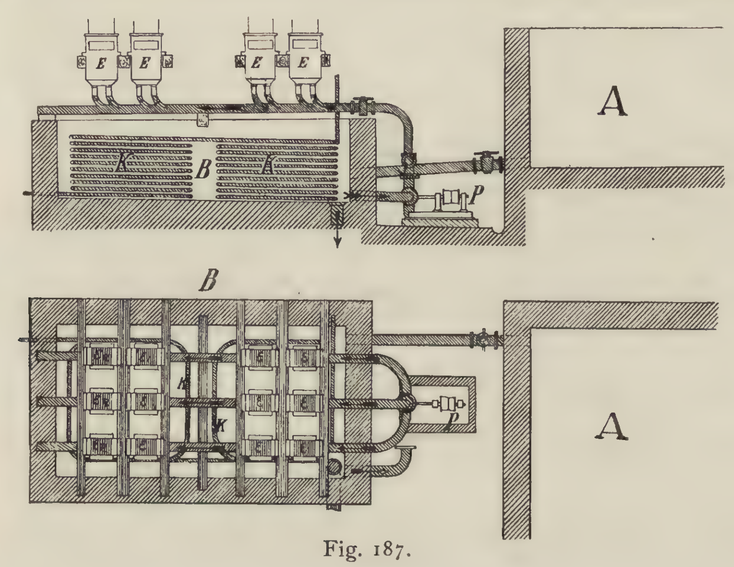



Fig. 187.

Wie bei allen Apparaten, welche mit dem gleichen Elektrodenmaterial für beide Pole versehen sind und mit gleicher Stromdichte an beiden Polen arbeiten, ist es auch bei den Kellnerschen Apparaten von grossem Vorteil und bei schlechter Salzreinigung sogar notwendig, die Stromrichtung von Zeit zu Zeit zu ändern, um die geringen Kalkmengen, die sich durch eine billige Vorreinigung nicht entfernen lassen und sich an der Kathode ansetzen, abzustossen. Dass diese Kalkmengen bei halbwegs unreinem Salz ganz beträchtlich werden können, zeigt Fig. 190, in welcher eine Mittelplatte, bei welcher längere Zeit die Stromrichtung aus Versehen nicht geändert wurde, dargestellt ist.

d) Betriebskosten.

Wenn wir nun zu den Gestehungskosten des mit Kellnerschen Apparaten hergestellten Hypochlorits übergehen wollen, so haben wir

ausser den schon mehrfach angewandten Grenzpreisen für Salz und Kraft auch die Konzentration der Lösung und den Gehalt an aktivem Chlor in Berücksichtigung zu ziehen.

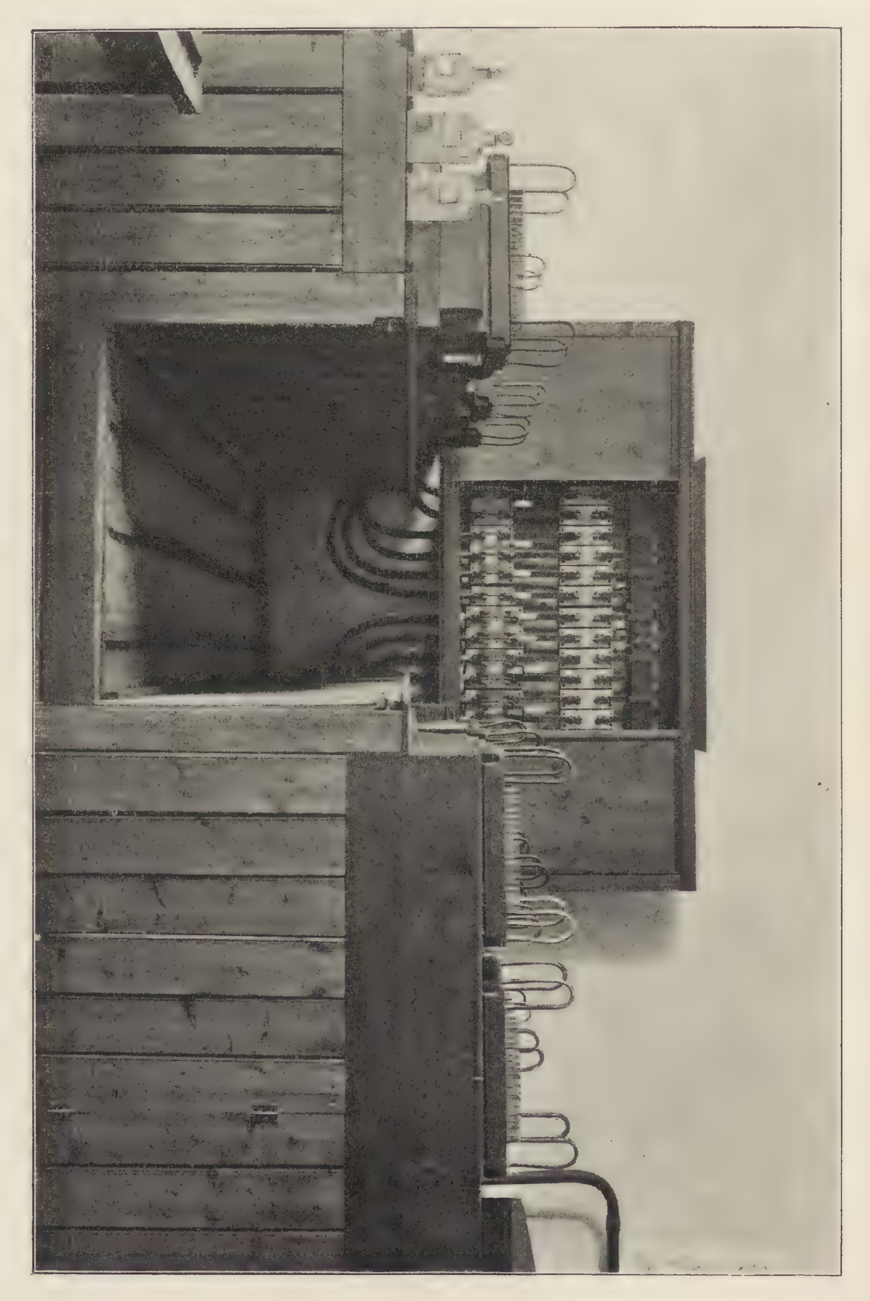


Fig. 188.

Gehen wir hierbei von einem Apparate für normal 120 A. 110 Volt aus, welcher für Anlagen der Zellulose- und Papierindustrie ausschliesslich und für Textilanlagen in vielen Fällen in Betracht kommt, und nehmen wir ferner an, dass des Vergleiches halber stets bis zu einer Chlor-



Fig. 189.



Fig. 190.

konzentration von 10 g pro l gegangen wird, so haben wir mit Benutzung der in den Tabellen XXV bis XXVIII enthaltenen Zahlen folgende Werte im Mittel in Berücksichtigung zu ziehen:[1])

Tabelle XXIX.

| kg Salz pro 100 l | Stromausbeute % | Kw$^h$ pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 6,3 | 44,5 | 10,3 | 6,3 |
| 10,0 | 59,0 | 7,2 | 10,0 |
| 15,0 | 66,0 | 6,2 | 15,0 |
| 20,0 | 71,0 | 5,7 | 20,0 |

Die Betriebsdauer kann, wenn man 2 Stunden für Umpumpen, Entleeren und für Umfüllen annimmt, mit 22 Stunden pro Tag angesetzt wurden.

1) Siehe auch: Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 476.

e) Anlagekosten.

Die derzeitigen Kosten der normalen Apparate betragen:

Tabelle XXX.

| Ampere | Volt | Kilowatt | Mk. | Mk. pro Kw. |
|---|---|---|---|---|
| 120 | 110 | 13,2 | 5500 | 420 |
| 60 | 110 | 6,6 | 3320 | 500 |
| 30 | 110 | 3,3 | 2100 | 640 |
| 15 | 110 | 1,65 | 1620 | 980 |
| 120 | 60 | 7,2 | 3150 | 440 |
| 60 | 60 | 3,6 | 2030 | 570 |

Aus den Tabellen XXIX und XXX können wir uns die Kosten für 1 kg aktives Chlor und zwar für die vier der Tabelle XXIX zu Grunde gelegten Salzkonzentrationen wie folgt zusammenstellen:

Tabelle XXXI.

| kg Salz pro 100 l | | $Kw^h$ 1 Pfg. | | $Kw^h$ 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| 6,3 | 10,3 $Kw^h$ . . . . . . | 10,3 | 10,3 | 51,5 | 51,5 |
| | 6,3 kg Salz . . . . . | 6,3 | 31,5 | 6,3 | 31,5 |
| | 31 kg Chlor in $22^h$, 10% Amortisation in 350 Tagen von 5500 Mk, daher pro kg Chlor . | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 |
| | Summe Pfg. | 21,7 | 46,9 | 62,9 | 88,1 |
| 10,0 | 7,2 $Kw^h$ . . . . . . | 7,2 | 7,2 | 36,0 | 36,0 |
| | 10,0 kg Salz . . . . . | 10,0 | 50,0 | 10,0 | 50,0 |
| | 41 kg Chlor in $22^h$, 10% Amortisation in 350 Tagen von 5500 Mk., daher pro kg Chlor . | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 |
| | Summe Pfg. | 21,0 | 61,0 | 49,8 | 89,8 |
| 15,0 | 6,2 $Kw^h$ . . . . . . | 6,2 | 6,2 | 31,0 | 31,0 |
| | 15,0 kg Salz . . . . . | 15,0 | 75,0 | 15,0 | 75,0 |
| | Bei 46 kg Chlor in $22^h$, 10% Amortisation in 350 Tagen von 5500 Mk., daher pro kg Chlor . | 3,4 | 3,4 | 3,4 | 3,4 |
| | Summe Pfg. | 24,6 | 84,6 | 49,4 | 109,4 |
| 20,0 | 5,7 $Kw^h$ . . . . . . | 5,7 | 5,7 | 28,5 | 28,5 |
| | 20,0 kg Salz . . . . . | 20,0 | 100,0 | 20,0 | 100,0 |
| | Bei 50 kg Chlor in $22^h$, 10% Amortisation in 350 Tagen von 5500 Mk., daher pro kg Chlor . | 3,1 | 3,1 | 3,1 | 3,1 |
| | Summe Pfg. | 28,8 | 108,8 | 51,6 | 131,6 |

Diese Zusammenstellung ist in allen vier Fällen nur bis zu einer Chlorkonzentration von 10 g pro l durchgeführt. Selbstverständlich kann man, wie auch aus den an früherer Stelle wiedergegebenen Stromkurven ersichtlich ist, besonders bei billiger Kraft oder bei Anwendung höherer Salzkonzentrationen auch auf höhere Chlorgehalte gehen, wodurch sich die Zahlen wieder verschieben. Auf Grund der mitgeteilten Daten ist jedoch jedermann in der Lage, für einen speziellen Fall mit gegebenen Kraft- und Salzpreisen das günstigste Verhältnis festzustellen.[1])

Um nicht zu viel schwerer übersichtliches Zahlenmaterial zu bringen, sind nachstehend nur die Endresultate für die angegebenen Grenzpreise für Kraft und Salz und für vier Salzkonzentrationen in Tabelle XXXII zusammengestellt, wobei die für jeden Fall günstigste Zahl fett gedruckt ist.

Tabelle XXXII.

| $Kw^h$ | 1 kg Salz | kg Salz in 100 l | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pfg. | Pfg. | 6,3 | 10 | 15 | 20 |
| 1 | 1 | 21,7 | **21,0** | 24,6 | 28,8 |
| | 2 | **28,0** | 31,0 | 39,6 | 48,8 |
| | 3 | **34,3** | 41,0 | 54,6 | 68,8 |
| | 4 | **40,6** | 51,0 | 69,6 | 88,8 |
| | 5 | **46,9** | 61,0 | 84,6 | 108,8 |
| 2 | 1 | 32,0 | **28,2** | 30,8 | 34,5 |
| | 2 | 38,3 | **38,2** | 45,8 | 54,5 |
| | 3 | **44,6** | 48,2 | 60,8 | 74,5 |
| | 4 | **50,9** | 58,2 | 75,8 | 94,5 |
| | 5 | **57,2** | 68,2 | 90,8 | 114,5 |
| 3 | 1 | 42,3 | **35,4** | 37,0 | 40,2 |
| | 2 | 48,6 | **45,4** | 52,0 | 60,2 |
| | 3 | **54,9** | 55,4 | 67,0 | 80,2 |
| | 4 | **61,2** | 65,4 | 82,0 | 100,2 |
| | 5 | **67,5** | 75,4 | 97,0 | 120,2 |
| 4 | 1 | 52,6 | **42,6** | 43,2 | 45,9 |
| | 2 | 58,9 | **52,6** | 58,2 | 65,9 |
| | 3 | 65,2 | **62,6** | 73,2 | 85,9 |
| | 4 | **71,5** | 72,6 | 88,2 | 105,9 |
| | 5 | **77,8** | 82,6 | 103,2 | 125,9 |
| 5 | 1 | 62,9 | 49,8 | **49,4** | 51,6 |
| | 2 | 69,2 | **59,8** | 64,4 | 71,6 |
| | 3 | 75,5 | **69,8** | 79,4 | 91,6 |
| | 4 | 81,8 | **79,8** | 94,4 | 111,6 |
| | 5 | **88,1** | 89,8 | 109,4 | 131,6 |

1) Der Grund, warum Schoop in „Elektrische Bleicherei“ 1900. S. 13 bei Berechnung der Bleichkosten des Kellnerschen Apparates die Sätze für die Kraft mit 2,35 Pfg. pro $PS^h$ für billige Wasserkraft und mit 8 Pfg. und darüber für Dampfkraft ansetzt, ist wohl zu durchsichtig. Durchschnittswerten entsprechen diese Annahmen sicher nicht.

Es sei jedoch hier nochmals hervorgehoben, dass diese Zahlen nur die relativen Gestehungskosten für 1 kg aktives Elektrolytchlor vorstellen sollen, um die einzelnen elektrolytischen Systeme vergleichen zu können. Für die absoluten Bleichkosten, also für einen direkten Vergleich gegenüber der Anwendung von Chlorkalk, sind sie nicht verwendbar, da in diesem Falle noch die Chlorersparnis bei Anwendung der Elektrolyse, gleichgültig nach welchem System dieselbe durchgeführt wird, hinzukommt, auf welchem Punkt im angewandten Teil näher eingegangen werden wird.

f) Ausgeführte Anlagen.

Mit den beschriebenen Kellnerschen Apparaten arbeiten heute eine grosse Anzahl von Anlagen der Zellulose-, Papier- und Textilindustrie in Deutschland, Österreich-Ungarn, Russland, Frankreich, Belgien, der Schweiz, Holland, Schweden und den Vereinigten Staaten. Im ganzen sind derzeit weit über 2000 PS. im Betrieb. Die grössten Anlagen sind die der Kellner-Partington-Paper-Pulp-Co. in Hallein[1]) und Borregard und die Zellstofffabrik Schöller & Co. in Torda. Dies kann man wohl keine vereinzelte Anwendung mehr nennen, wie dies Schoop in seiner mehrfach zitierten Broschüre tut.[2])

Ende der neunziger Jahre machte die Fabrikation der künstlichen Kohlen derartige Fortschritte, dass wieder die Verwendung derselben für Bleichelektrolyseure in Berücksichtigung gezogen wurde.

Speziell war es Oettel, welcher in Verbindung mit der Firma Haas und Stahl in Aue i. S. sich nach dieser Richtung hin mit der Ausarbeitung verschiedener Anordnungen mit Kohlenelektroden beschäftigte. Das älteste betreffende Patent auf den Namen Haas und Oettel ist auf einen „Elektrolytischen Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit" in Deutschland unter Nr. 101296 am 17. Mai 1896 erteilt worden.[3])

Verfahren Haas und Oettel. D. R. P. 101 296 (1896).

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„1. Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, mit im wesentlichen senkrecht angeordneten Elektrodenplatten, über und unter welche abwechselnd der Elektrolyt im Schlangenweg hinwegfliesst, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den einzelnen, zweckmässig doppelpoligen Elektrodenplatten am Boden des Behälters durch unter jeder Elektrodenplatte angeordnete Scheide-

---

1) C. Hofmann: Die Sulfit- und elektrischen Anlagen in Hallein, El. Chem. Zschft. 1896/97. S. 247.

2) Dr. P. Schoop: Elektrische Bleicherei 1900. S. 14.

3) Analoge Auslandspatente sind: England Nr. 1697 ex 1898 und Österreich 48/3129.

wände aus isolierendem Material ein dem elektrischen und Flüssigkeitsstrom entrückter Raum zur Schlammaufnahme gebildet ist.

2. Eine Ausführungsform des durch vorstehenden Anspruch geschützten Apparates, bei welcher die zur Schlammaufnahme dienenden Räume zwischen den einzelnen Elektroden dadurch gebildet werden, dass letztere auf abwechselnd mit Öffnungen und nicht mit solchen versehenen Querstegen aus isolierendem Material aufruhen."

Beschreibung.

Aus den Ansprüchen ist ersichtlich, dass dieser Apparat am nächsten dem Kellnerschen „Elektrolyser für Kleinbetrieb" und der Vogelsangschen Anordnung steht. Wie die Patentinhaber in der Beschreibung richtig bemerken, kann bei diesen beiden Anordnungen, wenn Kohle als Elektrodenmaterial verwendet wird, durch Niedersinken von Schlamm zwischen den Elektroden Kurzschluss entstehen, was natürlich die Ausbeute herabdrückt. — Diesem Übelstande hilft der Apparat von Haas & Oettel dadurch ab, dass unterhalb der

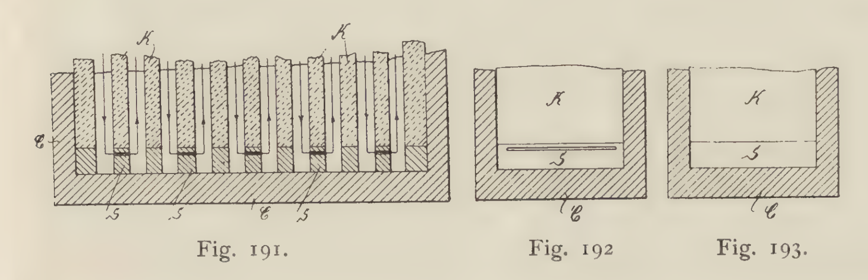



Fig. 191. Fig. 192 Fig. 193.

Elektroden tote Räume gebildet werden, welche weder vom Flüssigkeits-, noch vom elektrischen Strom berührt werden und dazu dienen, Schlamm aufzunehmen, ohne dass derselbe Kurzschluss zwischen zwei verschiedenpoligen Elektrodenplatten bewirken kann.

Die einfachste Ausführungsform dieses Prinzips besteht darin, dass sich unterhalb der einzelnen Elektroden Querstege aus nichtleitendem Material befinden, welche abwechselnd Öffnungen und keine solchen besitzen; diese Öffnungen dienen zur Zirkulation der Lauge. Durch Drehen des Apparates um 90° und Ausspülen mit einem kräftigen Wasserstrahl kann eine Reinigung in kurzer Zeit ohne besondere Betriebspausen bewirkt werden.

In den beifolgenden Figuren 191 bis 193 bezeichnet Fig. 191 einen vertikalen Längsschnitt, während die Figuren 192 und 193 zwei Schnitte durch zwei benachbarte Zwischenelektroden darstellen.

*C* ist der als Gefäss dienende Zementtrog mit vertikalen Nuten, in welche die Kohlenelektroden *K* nebst den Stegen *S* eingeschoben

sind. Von diesen Stegen ist der 2., 4., 6. usw. mit einem Loch oder Schlitz zur Zirkulation der Lauge versehen.[1])

Verfahren Haas. D. R. P. 105054 (1898).

In dem späteren D. R. P. Nr. 105054 vom 6. November 1898 auf einen „Elektrolytischen Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit" hat Haas die Anordnung insofern etwas modifiziert, als er die Öffnungen zur Zirkulation der Lauge nicht mehr in die isolierende Scheidewand, sondern in die Elektrodenplatten selbst verlegt.

Die betreffenden Auslandspatente sind: England 10215 vom 28. Juni 1899, Frankreich 282913 vom 11. November 1898, Russland 2149, Belgien 142314, Vereinigte Staaten 639811 vom 26. Dezember 1899.

Patentanspruch.

Die Ansprüche des deutschen Patentes lauten:

„1. Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, mit einzelnen durch Elektrodenplatten voneinander getrennten Kammern, dadurch gekennzeichnet, dass behufs Erzeugung einer Flüssigkeitszirkulation von doppelter Zickzack-Richtung in den vorzugsweise doppelpolig wirkenden Elektrodenplatten die Durchtrittsöffnungen abwechselnd bald in der Mitte, bald in den Seiten der Platte reihenweise angeordnet sind.

2. Der im Ausspruch 1 gekennzeichnete Apparat mit einer schrägen Anlage der Durchtrittsöffnungen für die Flüssigkeit, wobei die untereinander liegenden Öffnungen abwechselnd gekreuzt werden."

Beschreibung.

Diese Anordnung unterscheidet sich also von der ersten Ausführungsform Haas und Oettels und von Kellners „Elektrolyseur für Kleinbetrieb" dadurch, dass der Flüssigkeitsstrom nicht im Schlangenlauf bald über, bald unter den Elektroden, oder bald auf der einen, bald auf der anderen Seite derselben geführt wird, sondern dass der Flüssigkeitsstrom sich abwechselnd von einer Platte zur anderen teilt und wieder vereinigt, so dass infolge der entgegengesetzten Strömungen Wirbel erzeugt und dadurch eine Durchmischung des Elektrolyten erfolgt. In den Fig. 194 bis 199 bezeichnet Fig. 194 einen vertikalen Längsschnitt durch einen derartigen Apparat, Fig. 195 eine der Endelektroden, Fig. 196 und 197 zwei

---

1) Siehe auch: Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902). S. 169. Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. S. 93. Schoop: Elektrische Bleicherei S. 16. Zschft. f. El. Chem. 1898—99. S. 409. Fischer: Jahresbericht 1899. S. 305. Jacobsen: Repertorium 1900. I. S. 307. Chem. Ztg. 1899. S. 204. El. Chem. Zschft. 1899—1900. S. 82.

Mittelelektroden und Fig. 198 einen horizontalen Schnitt durch den Apparat.

Die Elektroden $E$ wirken doppelpolig, die direkt den Strom erhaltenden Endelektroden $E^1$ können über das Bad hinausragen. Wie in den Zeichnungen dargestellt, haben die Mittelleiter abwechselnd ein und zwei Reihen Durchflusslöcher $AA^1$ in vertikaler Richtung, so dass die Stromrichtung der im Elektrolyseur zirkulierenden Flüssigkeit eine ähnliche Form zeigt, wie eine Nürnberger Schere. — Um an allen Platten eine gleiche Flächenausdehnung der

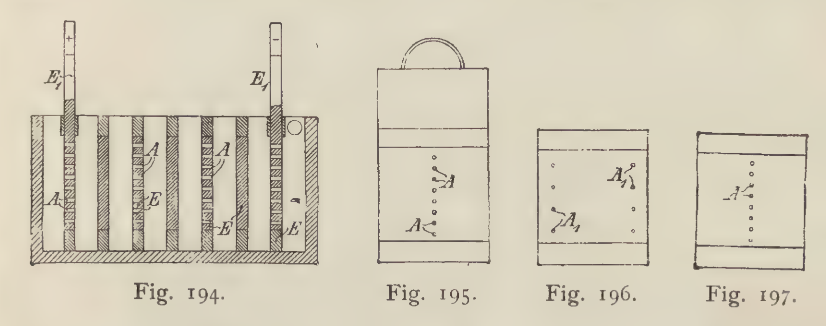


Fig. 194. Fig. 195. Fig. 196. Fig. 197.

Durchlässe zu erhalten, werden die einzelnen Durchlassöffnungen so gruppirt, dass die Flächensumme der an den beiden Seiten angeordneten Durchlassöffnungen gleich derjenigen der in der Mitte befindlichen Öffnungen auf jeder der benachbarten Platten ist. —

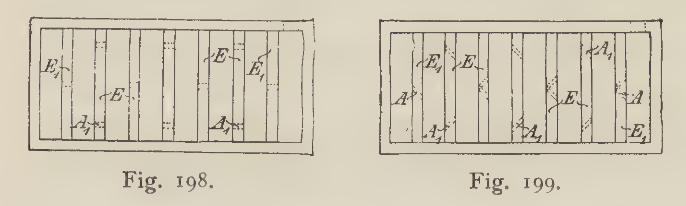


Fig. 198. Fig. 199.

Wenn also die Summe der Durchtrittsöffnungen, wie sie die Fig. 195 und 197 darstellen, $2n$ beträgt, so haben die dazwischenliegenden Platten je $n$ Öffnungen an beiden Seiten.

Fig. 199 zeigt eine andere Ausführungsform der beschriebenen Anordnung, welche eine bessere Mischung des Elektrolyten herbeiführen soll und ist das charakteristische Merkmal dieser Anordnung, dass die Durchtrittsöffnungen $AA^1$ in den Elektroden nicht parallel zur Längsachse des Apparates, sondern in einem Winkel zu dieser angeordnet sind und zwar abwechselnd gegen die eine und abwechselnd gegen die andere Scheidewand geneigt erscheinen, so dass also z. B. die oberste Öffnung einer Elektrode Fig. 195 bis 197 nach rechts,

die nächste untere nach links, die nächste dann wieder nach rechts und so fort gerichtet sind.[1])

Ausübung. Das Verfahren von Haas nnd Oettel wurde zuerst versuchsweise in Aue i. S.[2]) im Jahre 1895 eingeführt und zwar in der Baumwollweberei und -Bleicherei von S. Wolle, welcher vorher mit einem Knöfler-Gebauerschen Apparate gearbeitet hatte.[3]) Bei dieser älteren Form der Oettelschen Apparate, von denen einer in Fig. 200 dargestellt ist, bestand die negative Endelektrode aus einer Bleiplatte,

Fig. 200.



alle übrigen Elektroden sind aus speziell präparierter Kohle hergestellt. Die positive Endelektrode wird von zwei dicken, vertikal eingesetzten

1) Siehe auch: Hölbling: Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 170. Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern S. 95. Schoop: Elektrische Bleicherei 1900. S. 18. Fischer: Jahresbericht 1899. S. 305 und 1901. II. S. 520. Nernst-Borchers: Jahrbuch der Elektrochemie VI. (1900) S. 368. El. Chem. Zschft. 1899—1900. S. 222. Fürth: Färberzeitung 1901. S. 49.

2) Elektrotechnisches Echo (1895) VIII. S. 602.

3) Oettel: Die elektrischen Bleichapparate, System Haas und Oettel. Z. f. E. Ch. 1900—1901. S. 315. Fischer: Jahresbericht 1900. S. 362. Wochenblatt für Papierfabrikation vom 19. I. 1901. Fischer: Jahresbericht 1901. II. S. 518. Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 476.

Platten gebildet, die Zwischenelektroden aus 1 cm dicken Platten, welche in Vertikalnuten des Apparates eingeschoben werden, eine auf die andere, bis die für eine Stromdichte von 1000 A. pro qm erforderliche Elektrodenfläche erreicht ist. So bestand z. B. bei dem Modell N für 60 Ampère jeder Mittelleiter aus fünf übereinandergesetzten Platten von $6 \times 20$ cm. Die Mittelleiter füllten, wie in der Patentbeschreibung angeführt, nicht die ganze Höhe des Apparates aus, sondern jede Plattengruppe ruht auf einem nichtleitenden Steg und wird von einem gleichen Steg aus nichtleitendem Material bis über das Flüssigkeitsniveau hinaus verlängert. Ausser dem bereits erwähnten Zweck, isolierte Räume für die Schlammablagerung zu bilden, wird dadurch noch eine Flüssigkeitsschicht über dem Elektrodenende geschaffen, welche das Entweichen gasförmigen Chlors verhindern soll.

Oettel verwendete zuerst eine Kochsalzlösung von 6° B., welche, in die erste Kammer eingefüllt, sämtliche Zellräume im vertikalen Schlangenweg durchläuft. Am Einlauf und Auslauf befand sich je ein Thermometer, aus dessen Angaben ursprünglich der Gehalt der Bleichlauge an freiem Chlor empirisch beurteilt wurde.

Der Apparat war drehbar in einem eisernen Gestell gelagert. Machte sich eine Schlammreinigung notwendig, so wurde der Apparat mittels des in Fig. 200 sichtbaren Hebels um über 90° gedreht, mit Wasser ausgespült und wieder in die normale Lage zurückgebracht. Die Kohlenelektroden, respektive die einzelnen Streifen derselben sind durch Einschieben neuer Teile leicht auswechselbar. Nach Angabe Oettels sollen die Elektroden ein halbes Jahr halten.

Natürlich entfernt auch Oettel den grössten Teil des Kalkes im Rohsalz durch Soda und stösst die trotzdem noch auftretenden Kalkkrusten durch Polwechsel ab. Zu diesem Zwecke müssen die Endelektroden, deren eine aus Blei bestand, umgetauscht werden. Sind die Kalkkrusten zu stark geworden, so muss selbstverständlich der Apparat, wie auch bei anderen Systemen üblich, mit Salzsäure gewaschen werden.

Ausbeute.

Oettel dimensionierte seine Apparate für die normalen Lichtspannungen von 65, 110 und 120 Volt bei wechselnder Ampèrezahl. Ein mehrfach ausgeführtes Modell gab nach Oettel im Dauerbetriebe durchschnittlich bei 50 Ampère 110 Volt in 10 Stunden 3 cbm Lauge mit 3 g akt. Chlor pro Liter bei Anwendung einer Salzlösung von 4 bis 6° B. Allem Anscheine nach scheint der Apparat 22 Kammern enthalten zu haben, was 5 Volt pro Zelle entspricht. Wir haben daher pro kg aktives Chlor einen Kraftverbrauch von 6,1 $Kw^h$

und einen Salzkonsum von 20 kg, 6 kg Salz in 100 l angenommen. Die Stromausbeute rechnet sich zu rund 62 Prozent. Nach der in einem Prospekte von Haas und Stahl angegebenen 20prozentigen Amortisationsquote rechnen sich die Kosten des Apparates zu 2500 Mark.

Betriebskosten.

Rechnen wir des Vergleiches wegen wie bei den früheren Betriebskosten $22^h$-Betrieb und 350 Arbeitstage, so erhalten wir nachstehende Gestehungskosten pro 1 kg aktives Chlor:

Tabelle XXXIII.

| Salz pro 100 l | | $Kw^h$ 1 Pfg. | | $Kw^h$ 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| 6 kg | 6,1 $Kw^h$ . . . . . . | 6,1 | 6,1 | 30,5 | 30,5 |
| | 20 kg Salz . . . . . | 20,0 | 100,0 | 20,0 | 100,0 |
| | Bei rund 20 kg Chlor in $22^h$ und 20 Prozent Amortisation von 2500 Mark in 350 Tagen pro 1 kg Chlor . . . . | 7,1 | 7,1 | 7,1 | 7,1 |
| | Summe Pfg. | 33,2 | 113,2 | 57,6 | 137,6 |

Engelhardt hatte Gelegenheit, mit einem Oettelschen Apparate älterer Konstruktion verschiedene Versuche in einer deutschen Bleicherei vornehmen zu lassen. Der Apparat war von der oben beschriebenen Ausführung, bestand aus gefugten, abgedichteten Schieferplatten mit Holzverkleidung und sollte in $10^h$-Betrieb bei 110 Volt und 40 Ampère 3 $m^3$ Bleichlauge von 0,25 Prozent aktivem Chlor bei Anwendung einer Salzlösung von 6° B. (6,5 kg in 100 l) liefern. Der Apparat hatte 22 Zellen. Aus diesen Angaben rechnet sich eine Stromausbeute von etwas über 64 Prozent, ein Salzkonsum von 26 kg Salz und ein Stromverbrauch von 6 $Kw^h$ pro 1 kg aktives Chlor, was mit den oben angegebenen Zahlen Oettels noch ziemlich gut stimmen würde.

Erhalten wurden die in der nachstehenden Tabelle XXXIV enthaltenen Versuchsresultate.[1])

Tabelle XXXIV.

| Mittlere Stromstärke Ampère | Mittlere Spannung Volt | Temperatur °C. | kg Salz in 100 l | g Chlor aktiv pro l | Stromausbeute % | Pro 1 kg Chlor $Kw^h$ | Pro 1 kg Chlor kg Salz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 75 | 110 | 11—46 | 11,5 | 6,1 | 36,6 | 10,3 | 18,8 |
| 55 | 110 | 11—30 | 8,0 | 3,4 | 40,9 | 9,2 | 23,5 |
| 45 | 110 | 11—26 | 6,5 | 2,7 | 39,5 | 9,6 | 24,1 |

1) Siehe auch Oettel: Über elektr. Bleichapparate. Z. f. E. Ch. 1901. Nr. 31.

Diese drei Zahlenreihen sind als die günstigsten aus einer ganzen Reihe von Versuchen herausgezogen worden.[1]) Die Resultate halten sich also bezüglich des Salzkonsums ziemlich an die Oettelschen Angaben, weisen aber höheren Kraftbedarf auf.

Legt man diese Betriebszahlen der Berechnung der Gestehungskosten zu Grunde und zwar die letzte Reihe, welche speziell den Bedingungen entspricht, für welche der Apparat gebaut wurde, so erhält man pro 1 kg aktives Chlor:

Tabelle XXXV.

| kg Salz pro 100 l | | Kw$^h$ 1 Pfg. | | Kw$^h$ 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| rund 6 | 9,6 Kw$^h$ . . . . . . | 9,6 | 9,6 | 48,0 | 48,0 |
| | 24,1 kg Salz . . . . . . | 24,1 | 120,5 | 24,1 | 120,5 |
| | Bei rund 11,5 kg Chlor in 22$^h$ und 20 Prozent Amortisation von 2500 Mark in 350 Tagen . | 12,4 | 12,4 | 12,4 | 12,4 |
| | Summe Pfg. | 46,1 | 142,5 | 84.5 | 180,9 |

Oettel machte dann auch, wie andere vor ihm, die Erfahrung, dass höhere Konzentrationen an aktivem Chlor von 5 bis 10 g pro Liter unter Umständen verlangt werden. Eine langsamere Zirkulation des Elektrolyten durch den Apparat war infolge starker Erwärmung, steigender Chloratbildung und damit zusammenhängender sehr schneller Elektrodenabnützung nicht möglich.[2]) Eine Erhöhung der Stromdichte war auch nicht möglich, und so musste auch Oettel zu dem einzig richtigen Mittel, zur Kühlung der Laugen übergehen. Er verstärkte zunächst die Salzlösung auf 8° B. und schickte sie durch zwei Apparate unter Zwischenschaltung einer Kühlvorrichtung. Die Lösung trat in den ersten Apparat mit 7° C. ein, verliess ihn mit 29° C., wurde auf 13° C. abgekühlt und verliess den zweiten Apparat mit 30° C. und einem Gehalt von 6,2 g zu bleichendem Chlor pro l. Bei dieser Konzentration wurden nach Oettels Angabe 8,8 Kw$^h$ pro kg aktives Chlor verbraucht und kam der Erfinder zur Einsicht, dass in

1) Siehe auch: Engelhardt: Über elektrische Bleichapparate Zschft. f. E. Ch. 1900—1901. S. 390. L'électrochimie 1901. S. 162, 172. Oettel: Über elektrische Bleichapparate, Zschft. f. E. Ch. 1900—1901. S. 449. L'électrochimie 1901. S. 163, 177. J. B. Kershaw: The Haas and Oettel Hypochlorit-Cell, The Electrician Nr. 1199 (1902) S. 97.

2) Oettel: Die elektrischen Bleichapparate System Haas und Oettel. Zschft. f. E. Ch. 1900—1901. S. 317.

einem einmaligen Durchlauf des Elektrolyten durch den Apparat keine ökonomisch günstigen Resultate zu erzielen seien. Oettel ging daher auch zur kontinuierlichen Zirkulation über. Wie bereits früher beschrieben, verwendet Kellner zu diesem Zweck eine Zentrifugalpumpe. Oettel hingegen nahm ein anderes Prinzip zur Grundlage, welches wir in dem D. R. P. Haas und Oettels Nr. 114739 vom 3. Februar auf eine „Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benützung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffs zur selbsttätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht", unter Schutz gestellt finden.

Verfahren Haas und Oettel. D. R. P. 114739 (1900).

Patentanspruch.

Der Anspruch des deutschen Patentes lautet:

„Eine Einrichtung an elektrolytischen Zersetzungsapparaten, insbesondere an solchen mit mehreren Kammern und zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, welche Einrichtung die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffs zur selbsttätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht, dadurch gekennzeichnet, dass der eigentliche elektrolytische Behälter am Boden mit Öffnungen versehen und derart in einen Laugenbehälter eingebaut ist, dass die Lauge des elektrolytischen Behälters durch den aufsteigenden Wasserstoff über die Kante des Behälters hinweg in den äusseren Behälter getrieben wird, aus welchem sie durch die Bodenöffnungen des elektrolytischen Behälters wieder in diesen eintritt."

Beschreibung.

Der Patentbeschreibung entnehmen wir nachstehende näheren Angaben:

Der als solcher bekannte, aus Kammern bestehende Elektrolyseur wird indirekt in einen grösseren, als Vorratsgefäss für die Lauge dienenden Behälter eingebaut und zwar derart, dass zwischen den Böden der beiden Gefässe ein Zwischenraum von einigen Centimetern bleibt. Die einzelnen Kammern des Elektrolyseurs sind an ihrem unteren Ende mit Öffnungen versehen, welche die Flüssigkeitskommunikation zwischen dem Inhalt der Elektrolyseurkammern und dem des Vorratsgefässes herstellen. An die Stelle der einzelnen Öffnungen am Boden des Elektrolyseurs können auch ein oder mehrere Längsschlitze an der Unterseite des Bodens des Elektrolyseurs treten.

Die Apparate sind so ineinander eingebaut, dass die obere Kante des Elektrolyseurs sich in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels des Vorratsgefässes befindet, und hängt es von der Grösse des Apparates ab, ob man die obere Kante des Elektrolyseurs genau mit dem Niveau der Flüssigkeit zusammenfallen oder das Flüssigkeitsniveau über oder unter dieser Kante stehen lässt.

Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende:

Sobald der Apparat unter Strom ist, entwickelt sich in den einzelnen Kammern des Elektrolyseurs Wasserstoff, es wird durch die Gasblasen das spezifische Gewicht der Kammerfüllung verringert, Lauge wird von dem aufsteigenden Wasserstoff über die Kante des Elektrolyseurs fortgerissen und fliesst in den Vorratsbehälter ab. Neue Lauge tritt durch die Bodenöffnungen des Elektrolyseurs wieder ein, das Spiel wiederholt sich, so dass eine selbsttätige Zirkulation der Lauge aus dem Elektrolyseur über den Rand derselben hinaus durch das Vorratsgefäss und durch die Bodenöffnungen in den Elektrolyseurkammern wieder herein, sich einstellt.

In Fig. 201 ist eine Ausführungsform des Apparates dargestellt und zwar als Längsschnitt durch einen derartigen Elektrolyseur mit Vorratsbehälter, bei welchem im Elektrolyseur mit Isolationsstegen (vergl. D. R. P. 101296) versehene doppelpolige Elektroden *e* Verwendung finden, während der Strom nur den beiden Endelektroden *e'* zugeführt wird. *a* ist der Elektrolyseurkasten, *l* sind die Öffnungen am Boden der durch die doppelpoligen Elektroden *e* gebildeten Elektrolysierkammern. Der Elektrolyseur ist in das Vorratsgefäss *v* eingebaut. Die Flüssigkeitsmenge, welche in der Zeiteinheit eine einzelne Elektrolyseurkammer durchströmt, regelt sich natürlich nach der Stromarbeit der Zelle bezw. der entwickelten Wasserstoffmenge und nimmt mit dieser zu und ab.

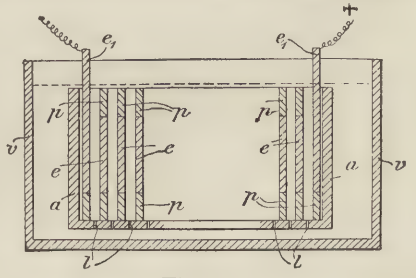


Fig. 201.

Der in den Kammern sich ansammelnde Schlamm wird gelegentlich beim Entleeren des Apparates durch die Bodenöffnungen *l* herausgespült. Die Temperaturregelung der Lauge erfolgt durch eine in dem äusseren Vorratsgefäss eingelegte Kühlschlange.[1])

Dasselbe Zirkulationsprinzip finden wir übrigens in einem älteren Patente Schmidts, D. R. P. 111131 vom 13. Juni 1899, allerdings für die spezielle Anwendung bei der Elektrolyse des Wassers.[2])

---

1) Siehe auch: Oettel: Die elektrischen Bleichapparate, System Haas und Oettel, Zschft. f. E. Ch. 1900—1901. S. 318. Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien (1902) S. 173. Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. S. 94: Fischer: Jahresbericht 1900. S. 362. El. Chem. Zschft. 1901—1902. S. 110. Jacobsen: Repertorium 1900. II. S. 845. Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 478.

2) Siehe Engelhardt: Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung (1902) S. 23.

Fig. 202 zeigt eine Ansicht eines nach dem besprochenen Prinzip gebauten technischen Apparates.

Für diese Apparatenkonstruktion gibt Oettel[1]) die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Ausbeuten bei Verwendung einer Lösung von 17 kg Kochsalz pro 100 l an.

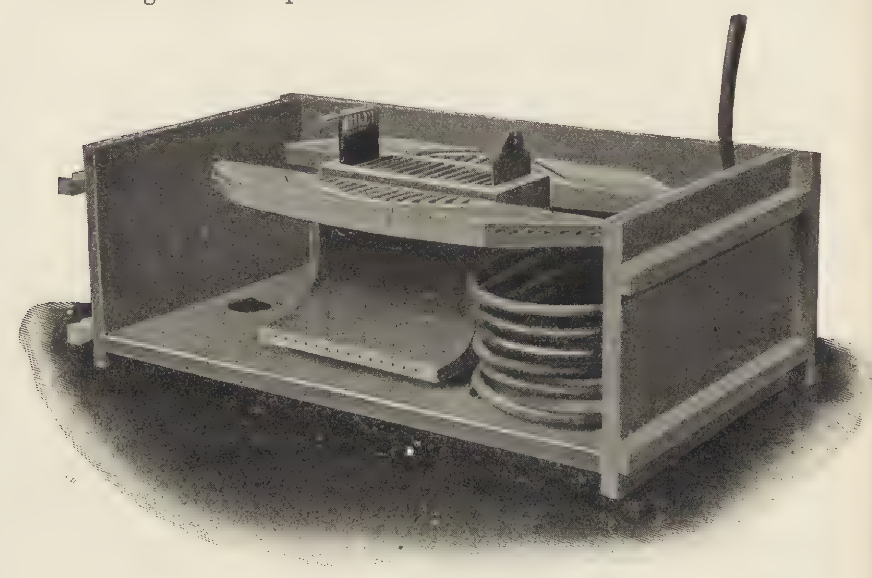


Fig. 202.

Tabelle XXXVI.

Mittlere Stromstärke 61,5 A.
" Spannung 116,5 V.
Hintereinanderschaltungen 28 = 4,16 Volt pro Zelle.
Temperatur 22,5° C.

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw[h] pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 2,55 | 95,0 | 3,31 | 66,6 |
| 4,59 | 82,4 | 3,82 | 37,0 |
| 5,90 | 72,1 | 4 36 | 28,8 |
| 7,41 | 68,2 | 4,61 | 22,9 |
| 8,82 | 64,8 | 4,85 | 19.3 |
| 10,50 | 61,9 | 5,08 | 16,2 |
| 11,22 | 59,1 | 5,32 | 15,1 |
| 12,30 | 56,7 | 5,54 | 13,8 |
| 13,35 | 54,8 | 5,74 | 12.7 |
| 14,31 | 52,8 | 5.96 | 11,9 |

1) Oettel: Die elektrischen Bleichapparate, System Haas und Oettel. Zschft. f. E. Ch. 1901 —1902. S. 315.

Aus dieser Tabelle ergibt sich die in Fig. 203 dargestellte Stromausbeutekurve.

Anlage- und Betriebskosten.

Für die Berechnung der Gestehungskosten pro 1 kg aktives Chlor müssen wir festhalten, dass nach Angaben Oettels ein Apparat 2500 Mark kostet und mit einer 15prozentigen Amortisation das Auskommen gefunden werden soll.

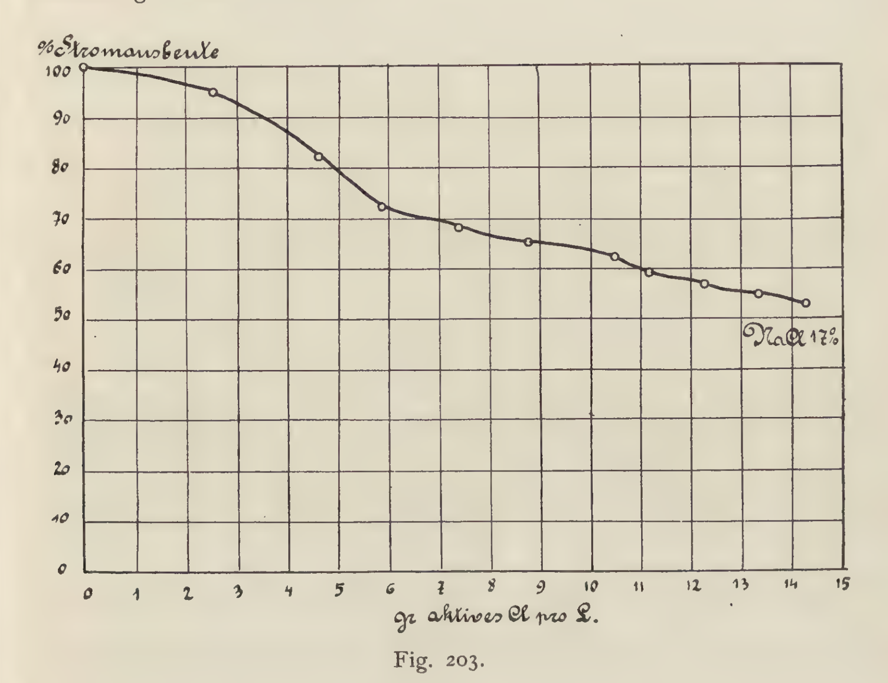



Fig. 203.

Wir wollen die Betriebskosten für zwei Konzentrationen an bleichendem Chlor berechnen, nämlich mit rund 10 g pro l, für welche die Betriebskosten für den Kellnerschen Drahtelektrolyseur berechnet waren, und für 14 g Chlor im Liter als die von Oettel angegebene rationelle Konzentration für seinen Apparat. Wir haben also zu Grunde zu legen:

a) 10,5 g Chlor pro l,
61,9 Prozent Stromausbeute,
5,08 $Kw^h$ und
16,2 kg Salz pro 1 kg Chlor,

b) 14,3 g Chlor pro l,
52,8 Prozent Stromausbeute,
5,96 $Kw^h$ und
11,9 kg Salz pro 1 kg Chlor.

Tabelle XXXVII.

| kg Salz pro 100 l | g Chlor pro l | | Kwh 1 Pfg. Salz 1 Pfg. | Kwh 1 Pfg. Salz 5 Pfg. | Kwh 5 Pfg. Salz 1 Pfg. | Kwh 5 Pfg. Salz 5 Pfg. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 17 | 10,5 | 5,08 $Kw^h$ . . . . | 5,1 | 5,1 | 25,5 | 25,5 |
| | | 16,2 kg Salz . . . | 16,2 | 81,0 | 16,2 | 81,0 |
| | | Bei 33 kg Chlor in $22^h$ und 15 Proz. Amortisation auf 2500 Mk. entfällt pro kg Chlor | 3,3 | 3,3 | 3,3 | 3,3 |
| | | Summe Pfg. | 24,6 | 89,4 | 45,0 | 109,8 |
| 17 | 14,3 | 5,96 $Kw^h$ . . . . | 6,0 | 6,0 | 30,0 | 30,0 |
| | | 11,9 kg Salz . . . | 11,9 | 59,5 | 11,9 | 59,5 |
| | | Bei 26,5 kg Chlor in $22^h$ und 15 Prozent Amortisation in 350 Tagen auf 2500 Mk. pro kg Chlor . . | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| | | Summe Pfg. | 21,9 | 69,5 | 45,9 | 93,5 |

Führen wir für die zwischen 1 und 5 Pfg. liegenden Kraft- und Salzpreise, wie wir es an früherer Stelle (S. 169) für den Kellnerschen Apparat gemacht haben, auch hier nur die Endresultate der Betriebskostenberechnung an, so kommen wir zu nachstehender Zusammenstellung.

Tabelle XXXVIII.

| $Kw^h$ Pfg. | 1 kg Salz Pfg. | kg aktives Chlor pro l: 10,5 | kg aktives Chlor pro l: 14,3 |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 24,6 | **21,9** |
| | 2 | 40,8 | **33,8** |
| | 3 | 57,0 | **45,7** |
| | 4 | 73,2 | **57,6** |
| | 5 | 89,4 | **69,5** |
| 2 | 1 | 29,7 | **27,9** |
| | 2 | 45,9 | **39,8** |
| | 3 | 62,1 | **51,7** |
| | 4 | 78,3 | **63,6** |
| | 5 | 94,5 | **75,5** |
| 3 | 1 | 34,8 | **33,9** |
| | 2 | 51,0 | **45,8** |
| | 3 | 67,2 | **57,7** |
| | 4 | 83,4 | **69,6** |
| | 5 | 99,6 | **81,5** |
| 4 | 1 | **39,9** | **39,9** |
| | 2 | 56,1 | **51,8** |
| | 3 | 72,3 | **63,7** |
| | 4 | 88,5 | **75,6** |
| | 5 | 104,7 | **87,5** |
| 5 | 1 | **45,0** | 45,9 |
| | 2 | 61,2 | **57,8** |
| | 3 | 77,4 | **69,7** |
| | 4 | 93,6 | **81,6** |
| | 5 | 109,8 | **93,5** |

Die Oettelschen Angaben beziehen sich auf einen ganz neuen Apparat. Ob und wie weit eventuell bei längerem Betriebe, abgenützteren Elektroden usw. Rückgänge in der Leistungsfähigkeit eintreten, ist dem Verfasser für diesen Apparatentyps nicht bekannt.

Ausübung.

Die Oettelschen Apparate der Firma Haas und Stahl in Aue haben speziell für Bleichereien der Textilindustrie ausgedehnte Anwendung gefunden. Dieses System und das Kellnersche sind wohl zur Zeit die am meisten angewendeten Verfahren. Bis zum Januar 1902 sollen gegen 200 Betriebe mit Oettelschen Apparaten eingerichtet worden sein, was einem Gesamtkraftbedarf von über 1500 PS. entsprechen dürfte. Am meisten verbreitet ist das Verfahren in Deutschland, der Schweiz, Österreich und Holland. In der Papier- und Zelluloseindustrie hat das Verfahren bisher, soweit dem Verfasser bekannt, keinen Eingang gefunden. In diesen Industrien liegt die ökonomische Seite der elektrischen Bleichverfahren überhaupt nicht so günstig wie in der Textilindustrie, auf welches Thema wir im angewandten Teile noch näher zurückkommen werden.

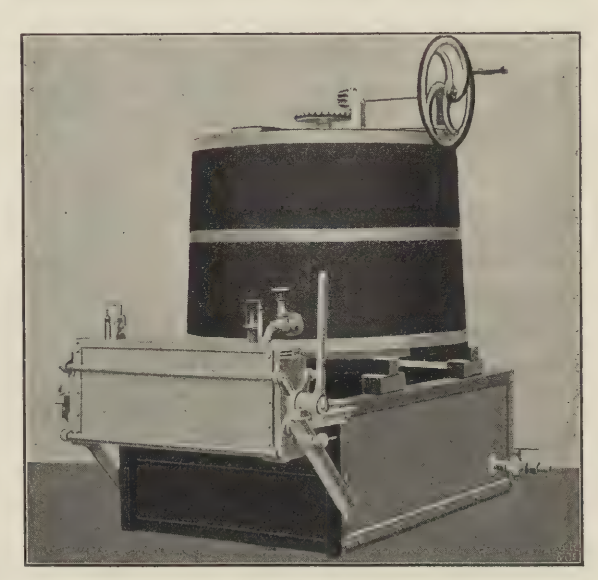


Fig. 204.

Einen kleinen Spezialtyp der Oettelschen Apparate, welcher für Wäschefabriken und Dampfwaschanstalten bestimmt ist, zeigt Fig. 204.

Verfahren Haas und Oettel. D. R. P. 130345 (1901).

In jüngster Zeit haben Haas und Oettel sich auch eine „Zirkulationsvorrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden“ durch das D. R. P. 130345 vom 15. Januar 1901 schützen lassen. Den gleichen Gegenstand betrifft das englische Patent 14946 vom 25. September 1901 und U. S. A. P. 718249 vom 13. Januar 1903.

Patentanspruch.

Der Anspruch des deutschen Patentes lautet:

„Zirkulationsvorrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden, dadurch gekennzeichnet, dass die Laugen-

durchflüsse von einer Kammer zur anderen bezw. die Zu- und Abflüsse nach und von den einzelnen Kammern als Flüssigkeitswiderstände ausgebildet sind, also geringen Querschnitt und grosse Länge haben, zu dem Zweck, die durch die Laugenzirkulation unvermeidlichen Nebenschlüsse möglichst einzuschränken."

Beschreibung.

Bei diesem Apparate gehen Haas und Oettel von dem Gesichtspunkte aus, dass bei doppelpoligen Apparaten nur dann volle Stromausbeute (natürlich nur soweit nicht Nebenreaktionen in Betracht kommen) erzielt werden könne, wenn zwischen den einzelnen Kammern keine Laugenverbindung besteht. In der Praxis ist dieser vollkommene Weg natürlich undurchführbar, da man die Salzlösung auf irgend einem Wege den Kammern zuführen muss, also entweder indem man im Schlangenweg die Salzlösung durch die einzelnen Kammern führt oder indem man jede Kammer getrennt aus einem Vorratsgefässe speist. Diese beiden Zirkulationsarten haben die Patentnehmer in ihren in den deutschen Reichspatenten 101296 und 114739 beschriebenen Apparaten, von denen an früherer Stelle ausführlich gesprochen wurde, angewendet. In allen Fällen sind an irgend welchen Stellen Laugenverbindungen zwischen mehreren Kammern vorhanden, welche infolge von Nebenschlüssen zu Stromverlusten führen. Diese Nebenschlüsse sind um so schädlicher, je weniger elektrischen Leitungswiderstand die Laugenverbindungen bieten, also je grösser ihr Querschnitt, je geringer ihre Längenausdehnung und je grösser die Konzentration der Salzlösung ist.

Haas und Oettel wollen nun als besonders Neues und Kennzeichnendes ihrer Erfindung bei Apparaten, bei welchen jede Kammer vom Vorratsbehälter einzeln gespeist wird, das Vorhandensein von Flüssigkeitswiderständen in den Zu- und Ableitungen beim Zu- und Ablauf für jede Kammer feststellen. Das Fehlen solcher Widerstände wird natürlich die beabsichtigte elektrolytische Wirkung zum grössten Teil aufheben. Noch deutlicher soll das Kennzeichnende der vorliegenden Erfindung bei denjenigen elektrolytischen Apparaten hervortreten, bei welchen der Elektrolyt vom Vorratsbehälter aus alle Kammern der Reihe nach durchfliesst. Bei diesen Apparaten kann durch Veränderungen des Zu- oder Ablaufrohres kein Einfluss auf die Nebenschlüsse ausgeübt werden. Hier müssen die Flüssigkeitswiderstände zwischen die Kammern eingeschaltet werden. Dieselben müssen den Übertritt des Elektrolyten von Kammer zu Kammer ermöglichen, dem Strom aber grossen Widerstand entgegensetzen.

Die Figuren 205 und 206 zeigen eine Ausführungsform des auf Seite 178 beschriebenen Apparates nach dem D. R. P. 114739 mit

diesen angeblich neuen Flüssigkeitswiderständen. Bei diesem Apparate treten die Nebenschlüsse an nachstehenden Stellen auf: Sobald der Apparat mit Salzlösung beschickt und der Strom eingeschaltet ist, wird sofort ein Teil des Stromes seinen Weg durch die Saugöffnungen von Kammer zu Kammer oder je nach der Leitfähigkeit des Elektrolyten auch von Endelektrode zu Endelektrode nehmen, ohne die Zwischenelektroden zu berühren. Da Chlor und Wasserstoff nur an den Elektroden entstehen, so ist ein Teil des aufgewendeten Stromes nutzlos verloren gegangen. Ebenso verhält es sich am Oberteil des Apparates. Der Elektrolyt wird durch den Wasserstoff über die Ränder der Elektroden gehoben und hierdurch werden unmittelbar Flüssigkeitsverbindungen zwischen den einzelnen Kammern und den Hauptelektroden hergestellt. Alle diese Flüssigkeitsverbindungen haben aber keinen hohen Widerstand, sie sind von geringer Länge und von grossem Querschnitt, so dass

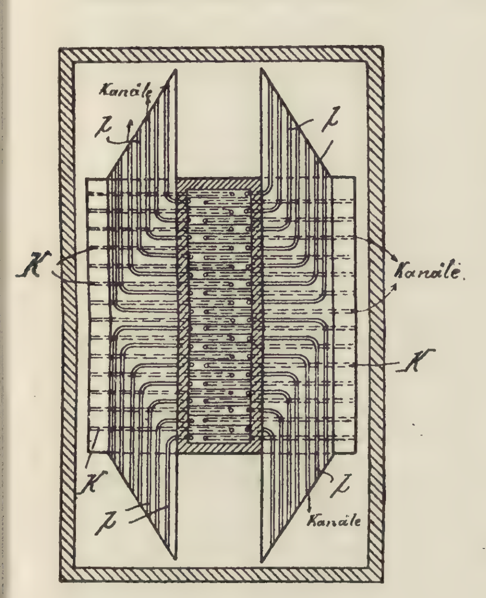



Fig. 205.

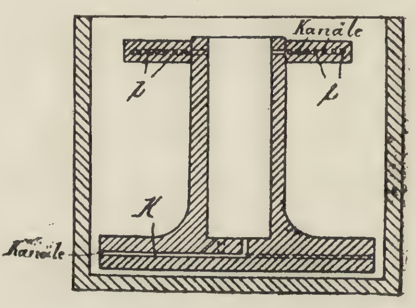



Fig. 206.

ein grosser Teil des Stromes seinen Weg nicht durch die Elektroden nimmt. Nach der von Haas und Oettel vorgeschlagenen Anordnung werden die Verluste auf ein geringeres Maass herabgedrückt, wenn die Salzlösung aus einer Kammer in die andere bezw. aus und nach dem Vorratsbehälter nicht durch einfache Aussparungen oder Löcher in den Wandungen geführt wird, sondern gezwungen ist, den Weg durch lange enge Röhren aus nichtleitendem Stoff zu nehmen. Der Leitungswiderstand einer solchen Röhrenverbindung ist ein hohes Vielfaches vom Widerstand einer einzelnen Kammer, infolgedessen der Stromverlust nur ganz gering.

Zur Aufrechterhaltung ihrer Ansprüche führen Haas und Oettel an, dass in dem Apparate der deutschen Patentschrift 80617 (Knöfler-Gebauer) der Zulauf des Elektrolyten zwar auch durch lange Röhren stattfinde, doch damit ein ganz anderer Zweck verfolgt werde und der Zweck der in Besprechung stehenden Anordnung nicht angedeutet sei. Das gehe daraus hervor, dass bei dem Knöfler-Gebauerschen Apparate der Ablauf des Elektrolyten durch kurze Stutzen erfolge und infolgedessen hier Nebenschlüsse stattfinden müssten. Nach der Haas und Oettelschen Anordnung ist es also Bedingung, dass der Abfluss durch lange enge Röhren geschieht.

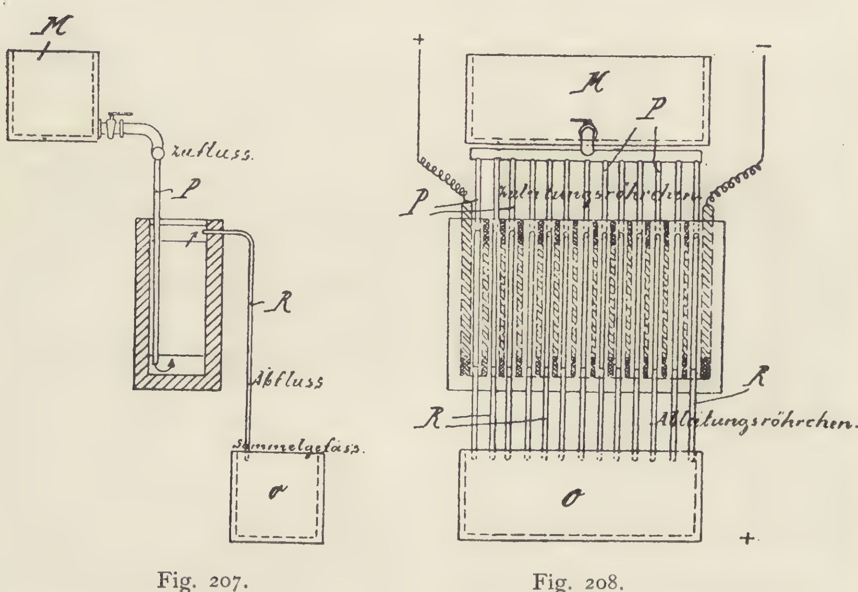



Fig. 207. Fig. 208.

Vergleicht man den Apparat des D. R. P. 114739 mit Fig. 205, so ist es ganz richtig, dass der Flüssigkeitsspiegel niedriger gehalten wird und die Salzlösung nicht mehr den ganzen Apparat überfluten kann. Die einzelnen Kammern geben ihren Inhalt durch die gebogenen langen engen Rohre $l$ in das Aussengefäss zurück. Unten kann die Lauge durch die langen engen Röhren $k$ (Fig. 205 und 206) wieder zufliessen. Die Rohre $l$ und $k$ können beliebige Form haben, sie sind nur im vorliegenden Fall so, wie die Skizze zeigt, geformt worden, damit eine bessere Mischung des Elektrolyten im Aussengefäss bewirkt wird. Der Ausfluss wird also bei Fig. 205 und 206 durch Röhren geführt, welche sich dem Oberteil des Apparates seitlich anschliessen. Fig. 206 zeigt den Apparat im Querschnitt.

Die Figuren 207 und 208 zeigen in Querschnitt und Ansicht eine Ausführungsform, bei welcher man jeder einzelnen Kammer von einem oberhalb des Apparates stehenden Behälter *M* aus die Lauge zuführt und von jeder Kammer einzeln die Laugen zum Sammelgefäss *o* ableitet. Die Kanäle *P* bilden hierbei die Zuführungswiderstände, die Rohre *R* die Ableitungswiderstände. Die Figuren 209, 210 und 211 zeigen elektrolytische Apparate nach der Patentschrift Nr. 101296, jedoch mit solchen Flüssigkeitswiderständen versehen. Bei dieser älteren Bauart der Oettelschen Apparate geht der Elelektrolyt im Schlangenweg durch den Elektrolyseur, d. h. einmal über, das andere Mal unter den Elektroden weg. Namentlich wenn der Elektrolyt hohe Konzentration und in vielen Fällen grössere Leitungsfähigkeit hat als die Elektroden selbst, wird ein Teil des elektrischen Stromes mit dem einen grossen Querschnitt darbietenden

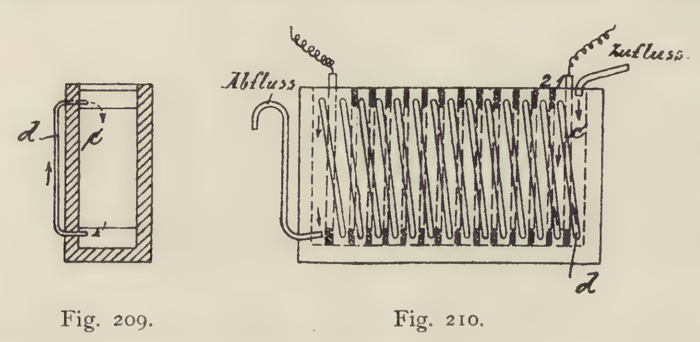



Fig. 209. Fig. 210.

Band aus Salzlösung wandern und keine Arbeit verrichten. Bildet man dagegen den Laugenübertritt von einer Kammer zur andern zu einem Widerstand aus, welcher um ein Vielfaches grösser ist als der Widerstand der Lösung zwischen zwei benachbarten Elektroden, so fällt dieser Übelstand zum grossen Teil fort.

In den Figuren 209 und 210 fliesst der Elektrolyt in die Kammer *c*, von dieser durch die Rohre *d* in Kammer *1*, von Kammer *1* wieder durch eine Röhre *d* in Kammer *2* usw. Die Enden der Röhren verbinden also in diesem Falle immer zwei aufeinanderfolgende Kammern. Es gibt nach Haas und Oettel jedoch auch Fälle, in denen es wünschenswert erscheint, die Kammern auf andere Weise untereinander zu verbinden.

Fig. 211 zeigt eine Abänderung der Anordnung von Isolierwiderständen am gleichen Apparat, der Fig. 210 ähnlich. Hier verbindet die Röhre *d* nicht wie bei Fig. 210 die eine Kammer mit der nächsten von aussen, sondern von innen, indem sie vom Boden

aus in die Höhe steigt und der Elektrolyt erst nach Zurücklegen dieses Weges mit den Elektroden in Berührung kommen kann.

Ausübung.

Soweit die aus der Originalpatentschrift entnommene Beschreibung der Patentnehmer.[1])

So unangenehm es dem Verfasser, welcher bezüglich elektrischer Bleichapparate schon wiederholt mit Oettel in öffentlicher Diskussion gestanden ist, fällt, in einer objektiven Veröffentlichung einen polemischen Ton anschlagen zu müssen, so kann derselbe doch nicht umhin, bezüglich der Neuheit der eben besprochenen Anordnung einiges anzufügen, und ist es nicht recht erklärlich, wie das deutsche Patentamt auf solche doch eigentlich selbstverständliche Dinge, auf welche jeder halbwegs denkende Konstrukteur bei dem Bau ähnlicher Apparate Rücksicht nimmt, einen Patentschutz erteilen konnte. Zur Begründung dieser Behauptung seien einige Beispiele angeführt:

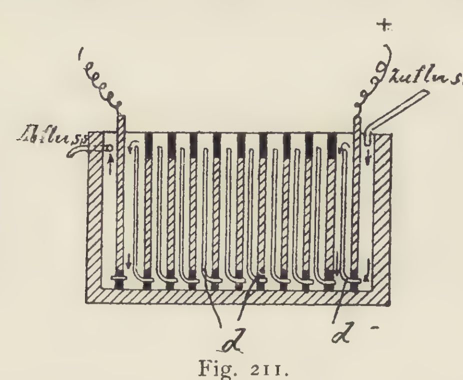


Fig. 211.

In dem D. R. P. Stepanoffs Nr. 61708 (siehe S. 93) finden wir eine ähnliche Anordnung wie in Fig. 211, nur dass die Rohre in den Kammern umgekehrt angeordnet sind, oben einmünden und nahe bis zum Boden gehen. Hätte Stepanoff doppelpolige Elektroden angewendet, so würde er das Haas und Oettelsche Patent verletzen.

Dass in dem Apparate von Knöfler-Gebauer (D. R. P. 80617, siehe S. 122) ebenfalls lange Zuführungskanäle zu den einzelnen Kammern führen, haben Haas und Oettel in der Patentschrift selbst angeführt. Das gleiche Prinzip finden wir in dem älteren Spitzenelektrolyseur Kellner's, bei welchem in der in Fig. 158 dargestellten Mittelplatte die untere Kante versteift und mit Nuten versehen wurde, die beim Zusammenbau der Apparate dünne Kanäle bildeten, um die Nebenschlüsse beim Zufluss der Lauge zu vermindern. Dass später auch die Abflüsse durch lange Kautschukschläuche erfolgten, ebenfalls zum Zwecke der Verminderung der Nebenschlüsse, wurde S. 147

---

1) Siehe auch: Chem. Ztg. 1902. S. 681. El. Chem. Zschft. IX. S. 250. Fischer: Jahresbericht 1902. I. S. 346. Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 479.

angeführt und geht die dadurch gesteigerte Stromausbeute aus den Kurven der Fig. 160 hervor. Endlich bezweckt die bei den neueren Apparaten Kellners mit Drahtelektroden angewandte Arbeitsweise, den Elektrolyten in langen Strahlen aus den Knierohren abfliessen zu lassen (siehe z. B. Fig. 189), auch nichts anderes als eine Verminderung der Nebenschlüsse, da man doch sonst wohl zur Vermeidung des Spritzens die einzelnen Strahlen knapp unter den Ausflussöffnungen in eine gemeinsame Rinne sammeln würde. Wäre der Haas und Oettelsche Patentanspruch streng aufrecht zu erhalten, so dürften z. B., was wiederholt schon vor langer Zeit geschehen ist, einzelne mit Kellners Apparaten arbeitende Bleichereien, wenn sie das Spritzen vermeiden wollen, nicht die Flüssigkeitsstrahlen anstatt frei, durch Glasrohre usw. ablaufen lassen.

Abgesehen davon dürfte es wohl in vielen Fällen schwer zu entscheiden sein, in welchem Falle eine Anordnung den Charakter einer einfachen Rohrverbindung oder eines Flüssigkeitswiderstandes aufweist.

Während des Druckes dieser Veröffentlichung teilte Oettel dem Verfasser mit, dass es ihm gelungen sei, sowohl höhere Chlorkonzentrationen zu erzielen, als auch durch Verwendung dünnerer Salzlösungen an Salz zu sparen. Es ist wohl anzunehmen, dass sich diese günstigeren Resultate auf das zuletzt besprochene, die Verminderung der Nebenschlüsse betreffende Patent beziehen.

Betriebskosten

Als Unterlage für die Berechnung der Betriebskosten gibt Oettel dem Verfasser nachstehende Zahlen an:

Eine Rohlauge von 10° B gibt eine Endlauge mit 22 g bleichendem Chlor pro l. Der Kraftverbrauch beträgt 10,6 $PS^h$ = 7,8 $Kw^h$, der Salzverbrauch 5,2 kg pro kg aktives Chlor. Der Preis des Apparates wurde auf 2100 Mark ermässigt.

Nach den Angaben Oettels muss der Verfasser schliessen, dass es sich um einen Apparat für ca. 50 A. Stromstärke bei 110 V. handelt. Wenn diese Annahme zutrifft, so würden sich aus obigen Zahlen nachstehende Betriebskosten pro 1 kg aktives Chlor ergeben:

Tabelle XXXIX.

| Salzlösung | | $Kw^h$ 1 Pfg. | | $Kw^h$ 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| 10° B. | 7,8 $Kw^h$ . . . . . . . . | 7,8 | 7,8 | 39,0 | 39,0 |
| | 5,2 kg Salz . . . . . . | 5,2 | 26,0 | 5,2 | 26,0 |
| | Bei rund 16 kg Chlor in $22^h$ und 15 % Amortisation von 2100 Mk. in 350 Tagen pro kg Chlor | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 |
| | Summe Pfg. | 18,6 | 39,4 | 49,8 | 70,6 |

Die Amortisationsquote hat der Verfasser nach Oettelschen Angaben für frühere Konstruktionen eingesetzt. Die Stromausbeute kann nicht berechnet werden, ohne zu wissen, wie viele Serienschaltungen der Apparat hat, für den Oettel die obigen Zahlen erhielt. Diese Angabe wurde leider bei Mitteilung dieser Zahlen unterlassen.

Mit dem eben besprochenen Patente Haas und Oettels ist der Verfasser, um nicht zusammengehörige Apparate der gleichen Erfinder getrennt zu besprechen, der bisher eingehaltenen zeitlichen Reihenfolge etwas vorausgeeilt und muss jetzt wieder einige Jahre zurückgehen, um zu den Apparaten Schoops zu kommen.

Verfahren Schoop. D. R. P. 118950 (1899).

Das erste D. R. P. Schoops Nr. 118450 vom 18. Juli 1899 auf eine „Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten" [1]) hat nachstehenden Patentanspruch:

Patentanspruch.

„1. Eine Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, besonders von Lösungen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden oder Mischungen derselben, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial so geformt ist, dass parallele und nahe beisammenliegende Rinnen entstehen, welche zur Aufnahme des Elektrolyten dienen und das eine Ende jeder Rinne, das zweckmässig zackenförmig ausgeschnitten ist, senkrecht absteigend in die Oberfläche des Elektrolyten in der nächstfolgenden Rinne eintaucht.

2. Die Einrichtung nach Anspruch 1. mit besonderem Zu- und Abfluss für den Elektrolyten bei jeder einzelnen Rinne, wobei diese Rinnen vorteilhafterweise auf einer Horizontalebene angeordnet sind.

3. Die Einrichtung nach Anspruch 1., wobei der Elektrolyt nacheinander durch sämtliche Rinnen eines Apparates fliesst und diese vorteilhafterweise stufenartig untereinander liegen."

Beschreibung.

In der Beschreibung [2]) bringt Schoop zunächst, wie ja in Patentbeschreibungen oft üblich, eine wegwerfende Kritik über die Anordnungen seiner Vorgänger auf diesem Gebiete. Wie weit dieselbe richtig ist, werden ja die Leser dieser Monographie selbst beurteilen können, insbesondere auf Grund der am Schlusse dieser Veröffentlichung gebrachten Tabellen.

---

1) Die analogen Auslandspatente sind: Schweiz 19896 vom 3. Juli 1899, Frankreich 290866 vom 15. Juli 1899, England 13074 vom 23. Juni 1899, Vereinigte Staaten 529199 vom 13. November 1899, Österreich 4917 vom 15. Juli 1900, Ungarn 17134 vom 21. August 1899, Italien 113/22 vom 15. Juli 1899 und ein russisches Patent.

2) Siehe auch: Fischer: Jahresbericht 1891. II. S. 515. Zschft. für El. Chemie VII (1901) S. 880. Jacobsen: Repertorium 1901. I. S. 294. Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie VIII. S. 481.

Durch seine Erfindung will Schoop erreichen, dass bei ausschliesslicher Verwendung von Platin bezw. dessen Legierungen als Elektrodenmaterial doch der Widerstand der Elektroden klein bleibt, wenn auch die Dicke des Platins sehr gering, bis $^1/_{50}$ mm Stärke, genommen wird. Zugleich soll die vorliegende Anordnung erlauben, den Abstand der Elektroden bezw. Elektrodenseiten (Anode und Kathode) voneinander fast beliebig klein zu wählen, wodurch der

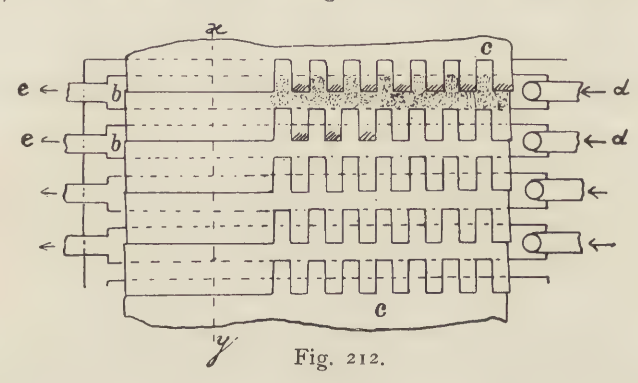


Fig. 212.

Flüssigkeitswiderstand der Zelle entsprechend herabgedrückt wird. Die beistehenden Figuren zeigen einige Ausführungsformen derartiger Schoopscher Elektroden. Fig. 212 zeigt die Oberansicht, Fig. 213 einen Querschnitt nach $x$—$y$ durch einen derartigen Apparat.

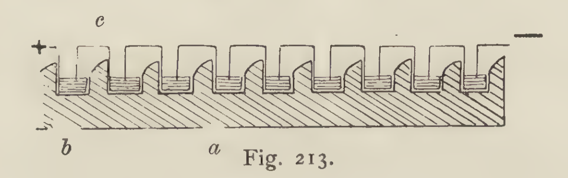


Fig. 213.

Eine Grundplatte *a* (Fig. 213) aus isolierendem und gegen die elektrolytische Lösung unangreifbarem Material, wie Ebonit, Glas, Marmor (?), Granit, Magnesia (?), Paraffin usw. enthält eine Anzahl parallel zu einander laufender Rinnen *b*, welche als Unterlage für die darin ruhenden Platinkörper *c* dienen. Der Querschnitt dieser letzteren hat die Form eines *Z*, wobei der untere Teil vom Elektrolyten bedeckt ist, während der obere Teil frei in die Luft ragt und mit dem abwärts geneigten Ende in den Elektrolyten der nächstfolgenden Rinne eintaucht. Sind sämtliche Rinnen derart mit Lösung angefüllt, wie Figur 213 veranschaulicht, und werden an den beiden äussersten Platinkörpern die Pole einer Stromzelle von entsprechender Spannung angelegt, so wirkt jeder Platinkörper am

unteren Teile z. B. als Anode, mit dem oberen Teile als Kathode. Sobald der gewünschte Chlorgehalt erreicht ist, kann die Flüssigkeit aus den Rinnen abgelassen und durch frische Salzlösung ersetzt werden.

Bequemer aber ist es, die Salzlösung bei dem Ende jeder Rinne kontinuierlich zu- und am anderen Ende ebenso abfliessen zu lassen, während der Strom ebenfalls kontinuierlich den Apparat passiert. In Fig. 212 ist der Zufluss zu jeder Rinne mit *d* und der Abfluss mit *e* bezeichnet. Die Richtung, in der die Lösung fliesst, ist durch den Pfeil angedeutet. Vorteilhaft ist es nach Schoop, wenn die eine Seite des Platinkörpers gezackt wird, wie Fig. 214 zeigt und zum Teil auch in Fig. 212 ausgeführt ist.

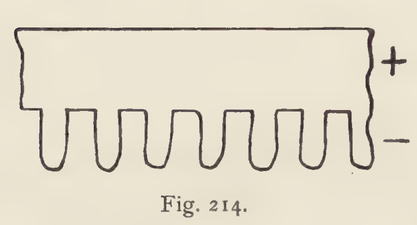


Fig. 214.

Es wird dadurch Elektrodenmaterial gespart und den sich bildenden Gasen freier Abzug gewährt. Durch richtige Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche in den Rinnen soll auch der Widerstand des Apparates leichter reguliert und die Nebenreaktion (also Reduktion des Hypochlorits) eingeschränkt werden können.

Anstatt die Platinkörper rechtwinkelig zu biegen, können dieselben auch runden Querschnitt haben wie in Fig. 215, wobei zugleich dargestellt ist, dass die Unterlage der Rinnen nicht aus einem Stück zu sein braucht, sondern aus einer Mehrzahl von Stücken zusammengesetzt sein kann. Bei dem in Fig. 216 dargestellten Querschnitt ist der Unterteil der Platinkörper (resp. Kohlenteile) rechtwinkelig, der obere Teil dagegen halbrund gebogen.

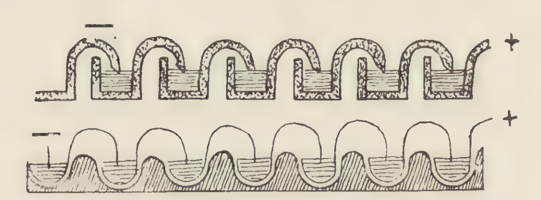


Fig. 215 und 216.

Bei der durch die Figuren 212 bis 216 veranschaulichten Ausführung sind die Rinnen stets auf einer horizontalen Ebene angeordnet. Diese ist natürlich nicht unumgänglich notwendig, indem die Rinnen auch stufenartig, aber wieder parallel zu einander und möglichst nahe beisammen liegen können, wie die Figuren 217 und 218 zeigen.

Der Lauf der Flüssigkeit, welche in Fig. 217 am rechtsseitig gelegenen Ende der untersten Rinne austritt, ist durch Pfeile angegeben. Es hat hier nicht wie bei Fig. 212 jede Rinne einen eigenen Zu- und Abfluss für den Elektrolyten, sondern dieselbe Lösung, welche bei

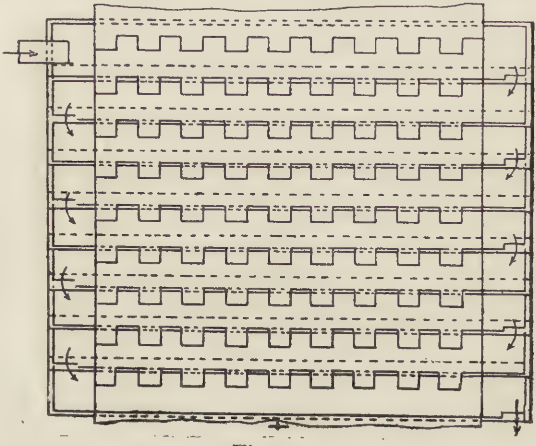


Fig. 217.

der obersten Rinne zutritt, fliesst nacheinander durch sämtliche Rinnen, bis sie bei der untersten austritt. Der Strom tritt bei der tiefstgelegenen Rinne ein und bei der höchstgelegenen aus. Die gezackte Seite des Platinkörpers ragt ebenso wie bei den Figuren 212 bis 216 senkrecht in die Flüssigkeitsoberfläche der nächstliegenden Rinne herab.

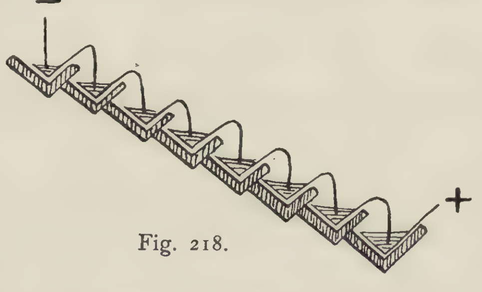



Fig. 218.

Es ist aus dem Vorstehenden klar ersichtlich, dass Schoop bei dieser Z-artigen Form der bipolaren Elektroden nur den negativen Teil, der in den Elektrolyten senkrecht hineinragt, beiderseitig ausnützt. Der Rest der Elektrode wird nur auf der einen Seite in Anspruch genommen, soweit sie von Elektrolyten bespült ist. Wohl hauptsächlich aus diesem Grunde liess sich Schoop die im D. R. P. 121525 vom 21. September 1890 als „Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten“ bezeichneten Anordnungen schützen.[1])

Verfahren Schoop. D. R. P. 121525 (1900).

---

[1]) Die analogen Auslandspatente sind: Schweiz 19390 vom 10. Januar 1900. Frankreich 302657 vom 31. Juli 1900. England 14463 vom 13. August 1900. Verein. Staaten 657012 vom 28. August 1900. Ungarn 20629 vom 27. Juli 1900.

Patent-anspruch.

Der Patentanspruch des analogen englischen Patentes, welches dem Verfasser gerade vorliegt, lautet:

„1. Bei Apparaten zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, die Anwendung von in langen Rinnen und parallelen Kanälen aus iso-

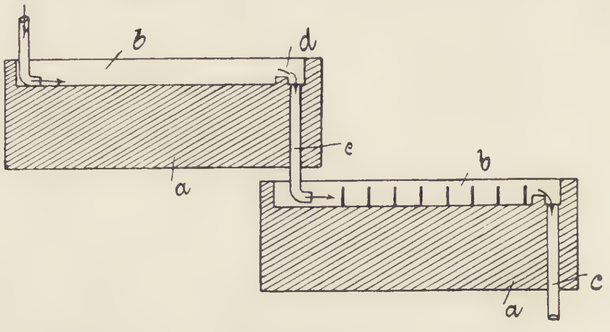



Fig. 219.

lierendem und widerstandsfähigem Material derart angeordneten Elektroden, dass die kontinuierlich durchfliessende Flüssigkeit in Form von Streifen zur Elektrolyse kommt, während sie jeden Kanal passiert.

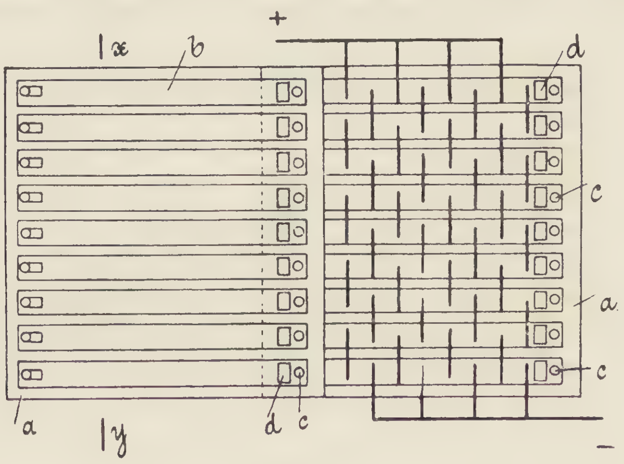



Fig. 220.

2. In Apparaten zur Elektrolyse von Flüssigkeiten nach Anspruch 1 die Anwendung von Elektroden, welche von der zu elektrolysierenden Lösung auf beiden Seiten bespült werden und dabei auf ihrer ganzen Oberfläche wirksam sind.“

---

Italien 16662/153 vom 3. August 1900, ferner ein österreichisches und ein russisches Patent. Siehe auch Fischer: Jahresbericht 1902. I. S. 348 Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie. VIII. S. 481.

Die staffelförmig untereinander angeordneten Rinnen sind also beibehalten,[1]) die Gestalt der Elektroden ist aber geändert.

Fig. 219 zeigt einen Schnitt parallel zur Richtung der Rinnen, Fig. 220 die Oberansicht des Apparates, Fig. 221 ein Stück des Querschnittes von Fig. 219 in vergrössertem Maassstabe. Für jede der 1 cm breiten, 1,5 cm tiefen und 30 cm langen Rinnen kommen je nach der Konzentration der Salzlösung 4,5 bis 5 Volt Betriebsspannung zur Anwendung, z. B. 5 Volt bei Verwendung von 5prozentiger Salzlösung. Die in Fig. 222 abgebildeten Elektroden werden in an sich bekannter Weise in den Scheidewänden der Rinnen derart befestigt, dass jede Elektrode immer zugleich in zwei nebeneinander befindliche Rinnen zu liegen kommt. Der breite Teil dient als Anode in der einen, der zweite schmälere Teil als Kathode in der benachbarten Rinne.

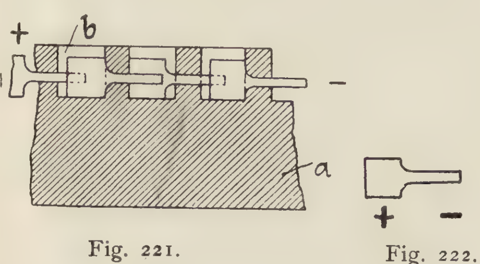



Fig. 221. Fig. 222.

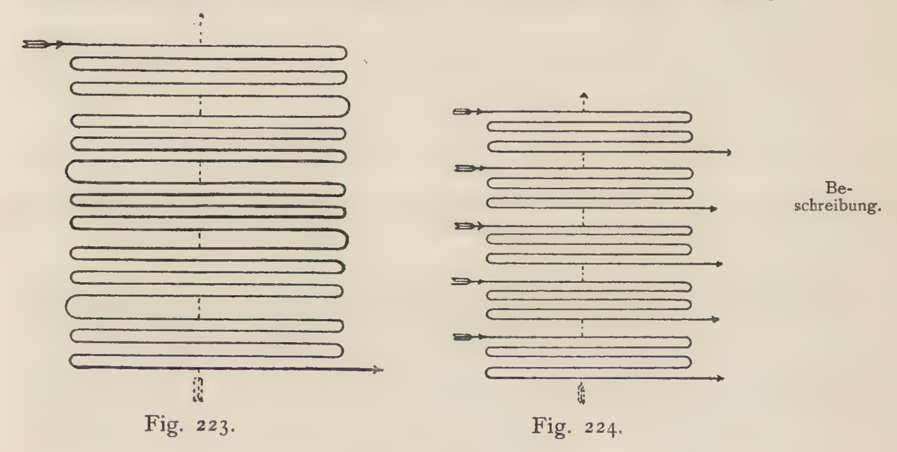


Fig. 223. Fig. 224.

Be-schreibung.

Der Abstand der Elektroden darf gering genommen werden (2,5 bis 5 mm), wodurch der Widerstand des Apparates herabgedrückt wird. Die Elektroden sind ferner gegeneinander versetzt angeordnet, um eine möglichst ausgiebige Bespülung der ganzen Elektrodenfläche zu erzielen. Der Entmischung des Elektrolyten ist durch die rapide

1) Zschft. f. E. Ch. VII (1901) S. 881. El. Chem. Zschft. VIII (1901—1902) S. 210. Fischer: Jahresbericht 1901. S. 479. The Electro-Chemist and Metallurgist I (1901) S. 234.

Strömung der Lösung vorgebeugt. Die staffelförmig untereinander aufgebauten Apparate können nun in der verschiedensten Weise bezüglich der Strom- und Laugenzufuhr geschaltet werden.

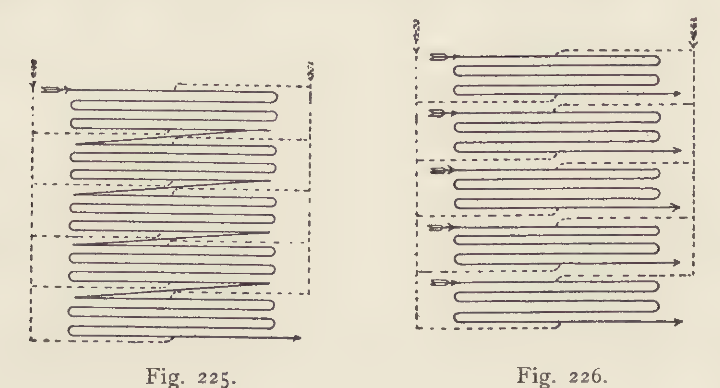


Fig. 225. Fig. 226.

Schaltung.

In einzelnen Auslandspatenten[1]) gibt Schoop z. B. für eine Gruppeneinheit mit 5 Rinnen nachstehende Schaltungsarten an: Fig. 223 stellt den Fall schematisch dar, bei welchem der Elektrolyt in sämtlichen fünf Gruppen in Serie geschaltet ist und zugleich die Elektroden sämtlich hintereinander geschaltet sind.

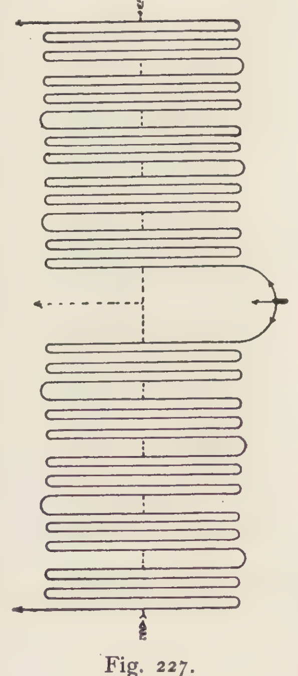


Fig. 227.

Fig. 224 zeigt die 5 Rinnengruppen elektrisch hintereinander geschaltet, dagegen hat jede Gruppe ihren eigenen Zu- und Abfluss für den Elektrolyten. Diese Schaltungsart empfiehlt sich nach Schoop, wenn nicht so sehr auf hohe Konzentration des Elektrolyten, als auf möglichst grosse Massen Bedacht zu nehmen ist. Fig. 225 zeigt für alle 5 Gruppen bloss einen Zu- und Abfluss. Der Elektrolyt ist in Serie geschaltet, dagegen besetzt jede Apparatengruppe getrennte Zu- und Ableitung für den Strom. Die Elektroden jeder Rinnengruppe sind unter sich hintereinander geschaltet, aber die Gruppen selbst stehen in Parallelschaltung. In Fig. 226 ist der Gegensatz zu dem aus Fig. 223 ersichtlichen Falle dargestellt. Hier sind die einzelnen Gruppen wie in Fig. 225 elektrisch parallel geschaltet und ebenso der

1) Z. B. Ungarisches Patent 17134 vom 21. August 1899.

Elektrolyt wie in Fig. 224. In Fig. 227 ist endlich ein Fall zum Ausdruck gebracht, bei welchem fünf kleinere Gruppen zunächst elektrisch hintereinander geschaltet und zwei solche Systeme dann noch parallel miteinander verbunden sind. Der Elektrolyt ist bei jedem System in Serie geschaltet, aber die beiden Systeme werden von der gleichen Leitung aus mit Lösung gespeist, der Elektrolyt ist also bei den beiden Systemen parallel geschaltet.

In welcher Art die Gruppen oder Systeme auch untereinander angeordnet sein mögen, stets wird die wirksame Oberfläche der einen Elektrodenseite um ein Mehrfaches grösser sein als diejenige der anderen

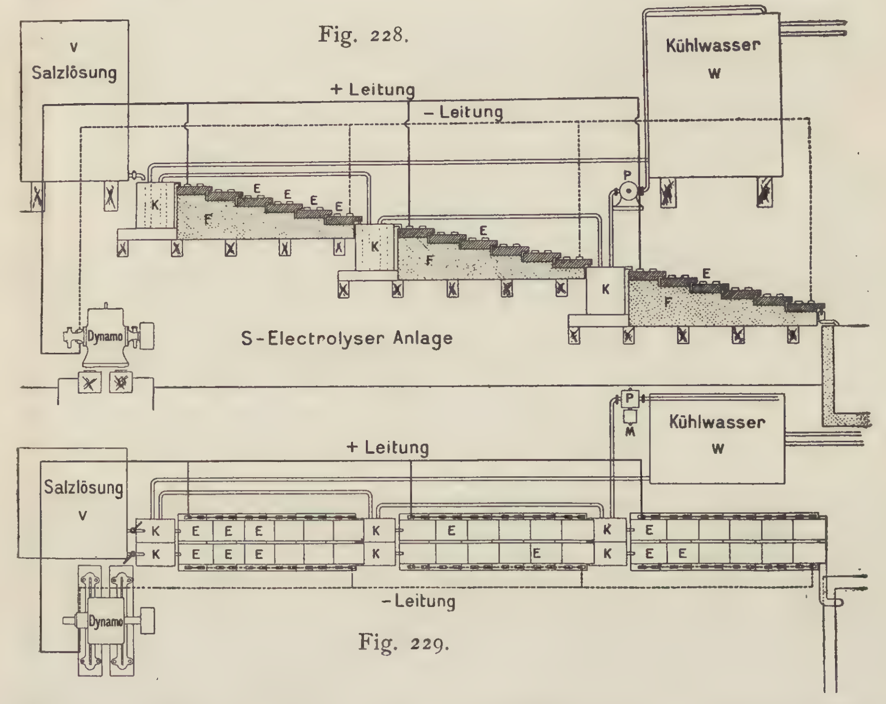


Fig. 228.

Fig. 229.

Serie von Elektrodenseiten. Dieses Verhältnis trifft bei beiden eben besprochenen Patenten Schoops zu.

Die Gesamtdisposition einer Schoopschen Anlage im Grundriss und Querschnitt ist aus den Figuren 228 und 229 ersichtlich.

Die Zeichnungen sind nach dem Vorstehenden ohne weiteres verständlich und ist nur hervorzuheben, dass auch Schoop zwischen je zwei Apparatenserien ein Kühlgefäss für die Abkühlung des Elektrolyten einschaltet.

Ansichten von ausgeführten Probeapparaten Schoops zeigen die Figuren 230[1]) und 231.

1) Siehe auch: El. Ch. Zschft. IX. (1902—1903). S. 142.

Kühlung.

Schoop hat selbst in seiner Broschüre[1]) Angaben über seine Apparatenanordnung gebracht, merkwürdigerweise ohne hierbei seinen



Fig. 230.

Namen als Konstrukteur zu nennen. Vielleicht wollte er dadurch seinen Angriffen gegen andere bewährte Systeme den grösseren Schein der Unparteilichkeit geben. In dieser Veröffentlichung empfiehlt Schoop bei seinen Elektrolyseuren den Elektrolyten auf 0° C. oder noch etwas tiefer abzukühlen. Dass eine so weitgehende Kühlung die Stromausbeuten erhöht, ist selbstverständlich und würde dieselbe, da bei allen Apparaten anderer Erfinder auch anwendbar, keine spezielle Eigentümlichkeit der Schoopschen Apparatur bilden. Mit welchen Opfern an Anlagekapital für Kältemaschinen und vermehrte Apparatur infolge der geringeren Leitfähigkeit des Elektrolyten dieser Vorteil aber erkauft werden müsste, hat Schoop später wohl selbst eingesehen, denn er

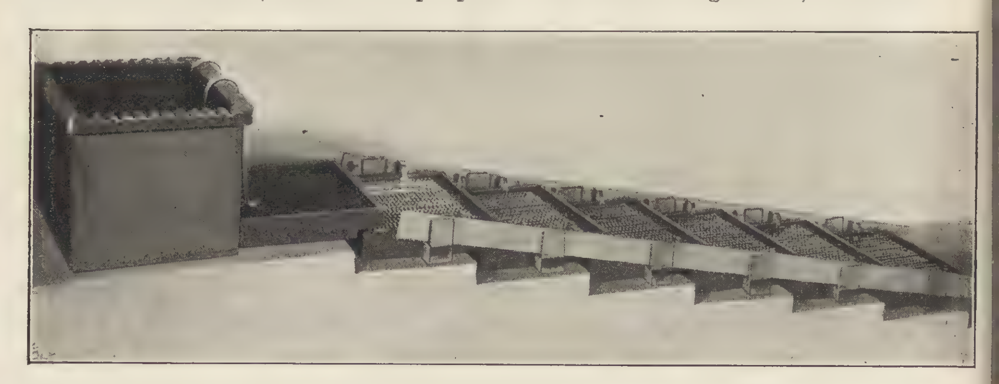


Fig. 231.

scheint sich jetzt, ebenso wie andere vor ihm, mit der durch gewöhnliche Wasserkühlung erreichbaren Temperaturerniedrigung zu begnügen.

---

1) Schoop: Elektrische Bleicherei (1900) S. 18—21.

Strom-ausbeute.

Über die Stromausbeute der Schoopschen Apparate liegen folgende Angaben vor:

Aus den in der erwähnten Broschüre Schoops angegebenen Daten lässt sich folgende Tabelle zusammenstellen:

Tabelle XL.

| kg Salz pro 100 l | g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | $Kw^h$ pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 1,0 | 90 | 4,6 | 50,0 |
| | 3,0 | 88 | 4,7 | 16,7 |
| | 5,0 | 85 | 4,9 | 10,0 |
| | 7,0 | 80 | 5,2 | 7,1 |
| 6 | 9,0 | 76 | 5,5 | 6,7 |
| | 11,0 | 75 | 5,6 | 5,5 |
| 10 | 13,0 | 70 | 5,9 | 7,7 |
| | 15,0 | 66 | 6,3 | 6,7 |

Der Berechnung des Kraftverbrauches sind Platten mit 20 Rinnen und 110 Volt Gesamtspannung = 5,5 Volt Zellenspannung zu Grunde gelegt. Mit wie weitgehender Kühlung hierbei gearbeitet wurde, geht aus der angezogenen Literaturquelle nicht hervor.

Nach den Angaben des D. R. P. 121525 ergeben sich nachstehende Werte:[1])

Tabelle XLI.

| kg Salz pro 100 l | Volt | g aktives Chlor pro l | Strom-ausbeute | $Kw^h$ pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 5 | 7,5 | 75 % | 5,0 | 8,0 |
| 10 | 4,5 | 10,0 | 75 % | 4,5 | 10,0 |

Es ist daraus zu ersehen, dass die Angaben jedenfalls verschiedene Arbeitsbedingungen, also wahrscheinlich ungleiche Temperaturverhältnisse betreffen, da die Zahlen der Tabelle XL bedeutend günstiger sind.

Über die derzeit erreichten Stromausbeuten dürften noch am besten die in der nachstehenden Tabelle XLII angegebenen Zahlen Aufschluss geben, die dem Verfasser von Schoop direkt mitgeteilt wurden.

1) Zschft. f. El. Ch. VII (1901) S. 882.

Diese Zahlen betreffen eine Nutzeffektbestimmung an einer Platte zu 20 Rinnen. Das Gewicht der Platinelektroden in der Platte beträgt 26,4 g und das Totalgewicht an Platin inklusive der Stromzuführungen ca. 30 g. Die wirksame Oberfläche der Anode ist gerade 10 qdm, diejenige der Kathode 2 qdm. Wir haben also eine anodische Stromdichte von rund 0,61 Ampère pro qdm, die kathodische Stromdichte ist 5mal so gross, also 30,5 Ampère pro qdm.

Tabelle XLII.

| kg Salz pro 100 l | Zeit | Ampère | Volt | °C. | g akt. Chlor pro l | Stromausbeute % | Kw^h pro kg Cl | kg Salz pro kg Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 9,30 | 5,4 | 115 | 8,0 | | | | |
| | 9,45 | 5,5 | 113 | 12,0 | | | | |
| | 9,50 | 5,8 | 113 | 15,0 | | | | |
| | 10,00 | 5,9 | 112 | 16,0 | | | | |
| | 10,15 | 6,1 | 112 | 18.5 | | | | |
| | 10,20 | 6,2 | 112 | 20,0 | | | | |
| | 10,30 | 6,3 | 112 | 21,5 | 6,50 | 83,3 | 4,8 | 15,4 |
| | 10,58 | 6,4 | 112 | 19,0 | | | | |
| | 11,08 | 6,3 | 112 | 20,0 | | | | |
| | 11,18 | 6,2 | 112 | 21,5 | | | | |
| | 11,28 | 6,3 | 111 | 23,0 | | | | |
| | 11,38 | 6.3 | 111 | 24,0 | | | | |
| | 11,48 | 6,4 | 111 | 25,0 | | | | |
| | 11,58 | 6,4 | 110 | 25,5 | 12,35 | 76,5 | 5,5 | 8,1 |

Nach den neuesten Listen der Fabrik in Pfronten, welche die Schoopschen Apparate herstellt, leistet ein Apparat für 50 Ampère und 110 Volt, dessen Preis mit 2500 Mark angegeben ist, 1 kg aktives Chlor pro Stunde und verbraucht dazu 6 kg Salz.[1]) Gegen eine Prämienzahlung von 5 Prozent soll zehnjährige Garantie für konstante Leistungsfähigkeit übernommen werden. Nimmt man wieder 20 Serienschaltungen à 5,5 Volt an, so entspräche diese Angabe einem Nutzeffekt von 75 Prozent, einem Kraftverbrauch von 5,5 Kw^h pro 1 kg Chlor und einem Salzverbrauch von 6 kg pro 1 kg Chlor.

Betriebskosten.

Die Betriebskosten würden sich daher pro 1 kg aktives Chlor stellen auf:

1) El. Chem. Zschft. IX (1902) S. 93.

Tabelle XLIII.

| | Kwh 1 Pfg. | | Kwh 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|
| | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| 5,5 Kwh . . . . . . . . . | 5,5 | 5,5 | 27,5 | 27,5 |
| 6 kg Salz . . . . . . . | 6,0 | 30,0 | 6,0 | 30,0 |
| Bei 22 kg Chlor in 22h, 10 Prozent Amortisation und 5 Prozent Prämie in 350 Tagen auf 2500 Mk. entfällt pro 1 kg Chlor . . | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Summe Pfg. | 16,5 | 40,5 | 38,5 | 62,5 |

Die Stromausbeuten der Schoopschen Anordnung sind jedenfalls ganz günstige. Dieses Resultat ist gewiss auf folgende Umstände zurückzuführen:

1. Bei der horizontalen Anordnung liegt der die Hintereinanderschaltung bildende Elektrodenteil vollständig ausserhalb der Flüssigkeit, wodurch Nebenschlüsse vermieden werden.

2. Bei der niederen Flüssigkeitshöhe wird das entstehende Hypochlorit sehr rasch der reduzierenden Wirkung des Kathodenwasserstoffs entzogen.

3. Durch die kleinere Oberfläche der Kathode gegenüber der Anode wird die Reduktion ebenfalls etwas zurückgedrängt.

Was nun die Punkte 1. und 2. anbelangt, die aus der rinnenförmigen Anordnung der Zellräume ihren Ursprung nehmen, so ist der Verfasser nicht der Ansicht, dass diese Anordnung als neu und zuerst von Schoop angewendet anzusehen ist.

Verfahren Kellner. Öst. Patent 44/646 (1894).

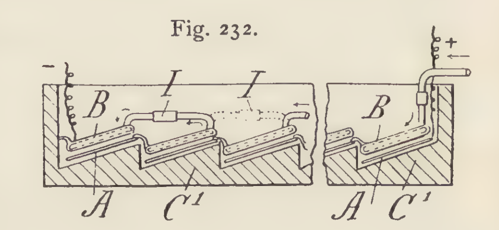
Um die bezüglichen Vergleiche hier führen zu können, will der Verfasser erst an dieser Stelle auf ein älteres Patent Kellners auf „Neuerungen bei elektrolytischen Apparaten“ zu sprechen kommen. Nehmen wir zum Beispiel die österreichische Patentschrift Kellners Nr. 44/646 vom 24. März 1894 zur Hand,[1]) so finden wir in derselben lauter horizontal angeordnete rinnenförmige Elektrodenräume. Ein grosser Teil der in dieser Patentschrift enthaltenen Vor-

1) Die analogen Auslandspatente sind: Ungarn 345 vom 3. Mai 1894, Schweiz 8340 vom 29. April 1894, Frankreich 237895 vom 19. April 1894, Italien 28/36200 vom 30. Juni 1894, England 2806 vom 8. Februar 1894, Schweden 5838 vom 23. April 1894, Norwegen 3741 vom 23. April 1894.

schläge betrifft Diaphragmenapparate, doch sind auch Apparatenanordnungen ohne Diaphragma, von denen eine in den Figuren 232 und 233 im Schnitt und Grundriss wiedergegeben ist, darin enthalten. Dass in den Figuren, die ja ohne weiteres verständlich sind, die Kathoden hohl und kühlbar dargestellt sind, hat ja nichts weiteres mit dem Prinzip der Anordnung zu tun. Wir finden also hier tatsächlich die von Schoop 6 Jahre später patentierten rinnenförmigen Zellen und den Z-förmigen Querschnitt der Elektroden.

Was also Schoop als neu hinzugefügt hat (wenigstens bei den rinnenförmigen Zellen, denn verschieden dimensionierte Elektroden, allerdings bei monopolaren Apparaten, hat schon Andreoli angewendet), ist lediglich die verschiedene Bemessung der Elektrodenflächen an beiden Polen. Vom konstruktiven und technischen Standpunkte ist dies eher ein Nachteil, weil dadurch ein Polwechsel, wenn Schoop nicht wieder den angestrebten Zweck aus dem Auge verlieren will, nicht mehr so bequem durchführbar ist. Es würde dann an der jetzt grösseren Kathodenfläche die Reduktion des Hypochlorits sogar begünstigt werden.

Fig. 232.



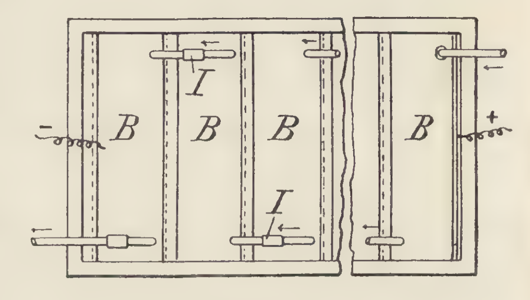




Fig. 233.

Die erwähnte Kellnersche Anordnung wurde von Engelhardt schon seit längerer Zeit mit anders geformten Elektroden auf ihre praktische Eignung für Bleichapparate untersucht und sollen nachstehend einige betriebsmässige Versuche, die in dem dem Verfasser unterstehenden Laboratorium der Firma Siemens & Halske A.-G., Wien durchgeführt wurden, wiedergegeben werden. Diese Apparate sind auch schon in der Praxis eingeführt. Von einer Beschreibung derselben muss hier, mit Rücksicht auf noch schwebende Patentanmeldungen, abgesehen werden und sei nur bemerkt, dass die Elektroden gleich gross sind, also das markante Merkmal der Schoopschen Anordnung nicht aufweisen.

Tabelle XLIV.

Salzlösung 6 kg Salz in 100 l.
Zellenspannung 5—6 Volt.
Temperatur 12° C. im Mittel.

| g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | Kwh pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Chlor |
|---|---|---|---|
| 2,08 | 79,0 | 5,01 | 28,90 |
| 4,24 | 72,7 | 5,62 | 14,15 |
| 5,43 | 69,5 | 6,02 | 11,05 |
| 6,97 | 67,4 | 6,29 | 8,60 |
| 8,41 | 65,6 | 6,57 | 7,15 |
| 11,13 | 62,6 | 6,96 | 5,39 |
| 12,44 | 61,2 | 7,11 | 4,82 |
| 13,73 | 60,3 | 7,28 | 4,37 |
| 14,95 | 59,0 | 7,46 | 4,02 |
| 16,13 | 57,7 | 7,65 | 3,72 |
| 19,23 | 50,4 | 8,75 | 3,12 |
| 19,81 | 48,8 | 9,01 | 3,02 |
| 20,20 | 46,9 | 9,35 | 2,97 |
| 20,71 | 43,1 | 10,24 | 2,90 |

Tabelle XLV.

Salzlösung 10 kg in 100 l.
Zellenspannung 5 Volt.
Temperatur 11° C. im Mittel.

Bei diesem Versuche wurde neben dem Hypochlorit auch das Chloratchlor bestimmt und seien die betreffenden Zahlen, da sich daraus ganz interessante Resultate ergeben, ebenfalls angeführt.

| Zeit | g Hypochloritchlor pro l | % Stromausbeute auf Hypochloritchlor | g Chloratchlor pro l | g Gesamtchlor pro l | % Stromausbeute auf Gesamtchlor | Kwh pro 1 kg Hypochloritchlor | kg Salz pro 1 kg Hypochloritchlor |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9,15 | — | — | — | — | — | — | — |
| 9,45 | 3,41 | 81,7 | 0,54 | 3,95 | 94,7 | 4,62 | 29,30 |
| 10,15 | 5,68 | 78,3 | 1,08 | 6,76 | 93,1 | 4,83 | 17,59 |
| 10,45 | 7,80 | 75,6 | — | — | — | 5,00 | 12,81 |
| 11,15 | 9,78 | 73,5 | 1,72 | 11,50 | 86,5 | 5,15 | 10,22 |
| 11,45 | 11,57 | 71,4 | — | — | — | 5,29 | 8,64 |
| 12,15 | 13,23 | 68,7 | 3,05 | 16,28 | 84,6 | 5,49 | 7,56 |
| 1,45 | 17.39 | 60,8 | 6.75 | 24,14 | 84,4 | 6,21 | 5,75 |
| 2,15 | 13,51 | 58,2 | — | — | — | 6,49 | 5,40 |
| 2,45 | 19,45 | 55,4 | 9,67 | 29,12 | 83,0 | 6,82 | 5,14 |

Bei dieser Apparatenanordnung lässt sich sehr deutlich die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte nachweisen. Er-

niedrigt man plötzlich nach Erreichung einer schon hohen Hypochloritkonzentration die Spannung auf z. B. ca. 4 Volt, so nimmt das Hypochloritchlor gar nicht mehr zu, sondern sogar ab, während das Chlorat konstant zunimmt. Die betreffenden Werte waren für den vorliegenden Versuch:

| Zeit | g Hypochloritchlor pro l | % Stromausbeute auf Hypochloritchlor | g Chloratchlor pro l | g Gesamtchlor pro l | % Stromausbeute auf Gesamtchlor | Kwh pro 1 kg Hypochloritchlor | kg Salz pro 1 kg Hypochloritchlor |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,45 | 19,45 | — | 9,67 | 29,12 | — | — | — |
| 3,45 | 17,43 | — | 12,44 | 29,87 | — | — | — |
| 4,45 | 16,32 | — | 14,88 | 31,20 | — | — | — |

Aus dem ersten Teile der vorliegenden Tabelle, sowie der Tabelle XLIV ersieht man, dass die Steigerung der Stromausbeute bei dieser und der Schoopschen Anordnung in erster Linie der

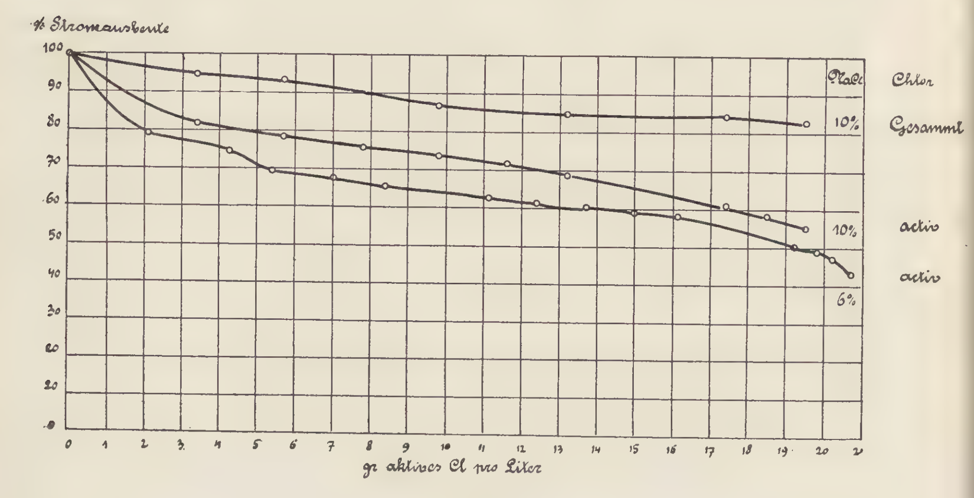



Fig. 234.

horizontalen Anordnung und der Vermeidung der Nebenschlüsse zuzuschreiben ist, während die verschiedene Grösse der Elektroden bei Schoop, wenn man Tabelle XL (für 10 Prozent Salz) und Tabelle XLV vergleicht, keinen praktisch ins Gewicht fallenden Unterschied mehr bewirkt. Der Grund dieses anscheinenden Widerspruches liegt in der bedeutend höheren Stromdichte des Kellnerschen Apparates.

Die Zahlen der Tabellen XLIV und XLV geben die in Figur 234 gezeichneten Ausbeutekurven.

Den Zusammenhang zwischen der Bildung von aktivem Hypochloritchlor und Chlorat, sowie die Veränderung dieser Verhältnisse bei verminderter Stromdichte zeigen die Kurven in Fig. 235.

Zersetzung der Lösung.

Die mit diesen Apparaten hergestellten Bleichlaugen zeigen das gleiche Verhalten wie Seite 137 erwähnt, dass sie umso rascher an Gehalt an aktivem Chlor abnehmen, je konzentrierter der ursprüngliche Gehalt daran war. Von den nach dieser Richtung durchgeführten Versuchsreihen seien nachstehend zwei angeführt.

Tabelle XLVI.

| Probenahme nach Tagen | I. | | | | II. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % aktives Chlor | | Abnahme in % des Anfangsgehaltes | | % aktives Chlor | | Abnahme in % des Anfangsgehaltes | |
| | Zerstreutes Tageslicht | Dunkel | Zerstreutes Tageslicht | Dunkel | Zerstreutes Tageslicht | Dunkel | Zerstreutes Tageslicht | Dunkel |
| 0 | 1,701 | 1,701 | — | — | 2,499 | 2,499 | — | — |
| 1 | 1,399 | 1,508 | 17,7 | 11,3 | 1,291 | 1,341 | 48,3 | 46,3 |
| 2 | 1,172 | 1,298 | 31,1 | 23,7 | | | | |
| 4 | | | | | 0,287 | 0,287 | 88,5 | 88,5 |
| 5 | 0,633 | 0,715 | 62,8 | 57,9 | 0,208 | 0,210 | 91,6 | 91,6 |
| 6 | 0,489 | 0,572 | 71,2 | 66,4 | 0,158 | 0,162 | 93,6 | 93,5 |
| 7 | 0,363 | 0,435 | 78,6 | 74,4 | 0,136 | 0,144 | 94,5 | 94,2 |
| 8 | 0.305 | 0,356 | 82,1 | 79,1 | 0,122 | 0,126 | 95,1 | 94,9 |
| 9 | 0,255 | 0,302 | 85,0 | 82,2 | | | | |
| 10 | | | | | 0,099 | 0,104 | 96,0 | 95,8 |
| 11 | 0,201 | 0,266 | 88,2 | 84,3 | | | | |
| 15 | | | | | 0,062 | 0,071 | 97,5 | 97,1 |
| 16 | 0,117 | 0,134 | 93,1 | 92,1 | | | | |
| 18 | | | | | 0,046 | 0,057 | 98,1 | 97,7 |
| 19 | 0,092 | 0,106 | 94.6 | 93,8 | | | | |
| 22 | | | | | 0,035 | 0,042 | 98,6 | 98,3 |
| 23 | 0,071 | 0,078 | 95,7 | 95,4 | | | | |
| 29 | | | | | 0,022 | 0,025 | 99,0 | 99,0 |
| 30 | 0,051 | 0,060 | 97,0 | 96,5 | | | | |
| 43 | | | | | 0,009 | 0,011 | 99,7 | 99,6 |
| 44 | 0,032 | 0,042 | 98,1 | 97,5 | | | | |

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass, wie bereits erwähnt, konzentriertere Bleichlösungen in ihrem Gehalt an aktivem Chlor viel rascher zurückgehen als verdünntere und dass ferner keine grossen Unterschiede in der Abnahme des Gehaltes an aktivem Chlor auftreten, wenn die Lösungen im Tageslicht oder im Dunkeln aufbewahrt werden. Der Einfluss des Lichtes ist bei den verdünnteren Lösungen intensiver als bei den konzentrierteren. Die Zahlen der Tabelle sind in den Kurven der Fig. 236 graphisch wiedergegeben.

Betriebskosten.

Bezüglich der Gestehungskosten pro 1 kg aktives Chlor hätten wir beispielsweise bei Verwendung dieser Apparatentype aus den Tabellen XLIV und XLV die nachstehenden Zahlen festzuhalten:

a) Salzlösung 6 kg in 100 l, 11 g aktives Chlor pro l,
63 Prozent Stromausbeute 5,5 Volt.

b) Salzlösung 10 kg in 100 l, 17 g aktives Chlor pro l,
61 Prozent Stromausbeute 5,0 Volt.

Wir erhalten dann die nachstehenden Gestehungskosten.

Tabelle XLVII.

| kg Salz pro 100 l | | Kw$^h$ 1 Pfg. | | Kw$^h$ 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg | Salz 5 Pfg. |
| 6 | 6,6 Kw$^h$ . . . . . . . . | 6,6 | 6,6 | 33,0 | 33,0 |
| | 5,5 kg Salz . . . . . | 5,5 | 27,5 | 5,5 | 27,5 |
| | 44 kg Chlor in 22$^h$, 10% Amortisation in 350 Tagen von 6500 Mark, daher pro kg Chlor . | 4,2 | 4,2 | 4,2 | 4,2 |
| | Summe Pfg. | 16,3 | 38,3 | 42,7 | 64,7 |
| 10 | 6,2 Kw$^h$ . . . . . . . . | 6,2 | 6,2 | 31,0 | 31,0 |
| | 5,9 kg Salz . . . . . | 5,9 | 29.5 | 5.9 | 29,5 |
| | 42,5 kg Chlor in 22$^h$, 10% Amortisation in 350 Tagen von 6500 Mark, daher pro kg Chlor . | 4,3 | 4,3 | 4,3 | 4.3 |
| | Summe Pfg. | 16,3 | 40,0 | 41,2 | 64,8 |

Diese beiden Beispiele wurden herausgegriffen, um zu zeigen, dass man mit verschiedenen Konzentrationen zu den gleichen ökonomischen Resultaten gelangen kann.

Verfahren Schuckert. (1900).

Ausser den auf S. 117 angeführten Apparaten baut die Firma El.-A.-G. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg in neuerer Zeit auch Apparate zum direkten Anschluss an Lichtleitungen und für Stromstärken von 50, 75, 100, 125 und 150 Ampère, welche vorwiegend in der Textilindustrie Verwendung finden sollen. Da jedoch auch diese Apparate nicht patentiert sind, kann der Verfasser nur die wenigen, ihm von der ausführenden Firma direkt gemachten Angaben bringen.[1]) Diese Apparate sollen in neuerer Zeit auch mit Kohlenelektroden gebaut werden und nachstehende Leistungen ergeben.

1) Dieselben Daten sind neuerer Zeit von der El.-A.-G. vormals Schuckert & Co. in der Zschft. f. El. Ch. VIII (1902) S. 422 veröffentlicht worden. Siehe auch Danneel: Jahrbuch der Elektrochemie. VIII. S. 475.

Tabelle XLVIII.

| Für eine mittlere Stromstärke bei 110 Volt Spannung von Ampère . . . . . | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|
| Mittlere Leistung in 10 Stunden: Liter Bleichlösung . . . . . . . . . . | 340 | 560 | 740 | 900 | 1150 |
| mit einem Gehalt an aktivem Chlor von kg | 7,2 | 10,6 | 14,4 | 17,6 | 21,6 |
| und einem Salzverbrauch für 1 kg aktives Chlor von kg . . . . . . . . . | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 5,4 |
| Aus obigen Angaben rechnet sich aktives Chlor g pro l . . . . . . . . . | 21,2 | 18,9 | 19,4 | 19,5 | 18,8 |
| Bei Annahme von 5,5 Volt pro Zelle = 20 Hintereinanderschaltungen wäre die Stromausbeute % . . . . . . | 54,3 | 53,3 | 54,3 | 53,2 | 54,4 |

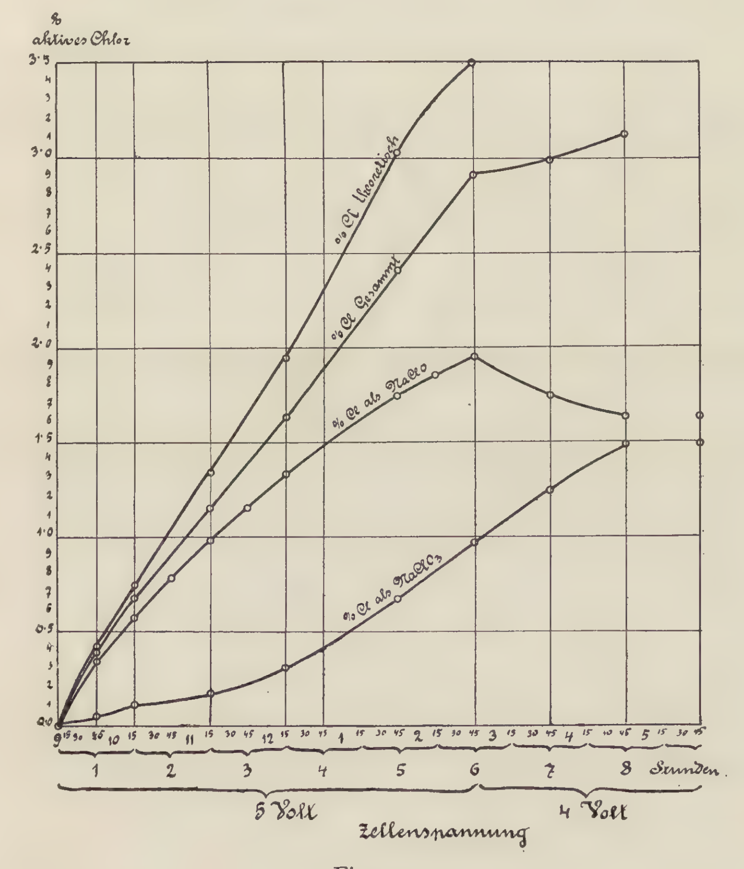



Fig. 235.

Nimmt man also die Stromausbeute im Mittel mit 54 Prozent an, so resultiert ein Kraftbedarf von 7,7 $Kw^h$ pro kg Chlor, was mit der Schuckertschen Angabe, 7 bis 8 $Kw^h$, für Lösungen mit 20 g aktivem Chlor pro l gut übereinstimmt. Die Annahme von zwanzig Hintereinanderschaltungen dürfte demnach berechtigt sein.

Aus den angegebenen Zahlen für den Salzverbrauch rechnet sich eine Konzentration des Elektrolyten von 11,5, 10,2, 10,5, 10,5, 10,1, also im Durchschnitt von etwas über 10 kg Salz in 100 l.

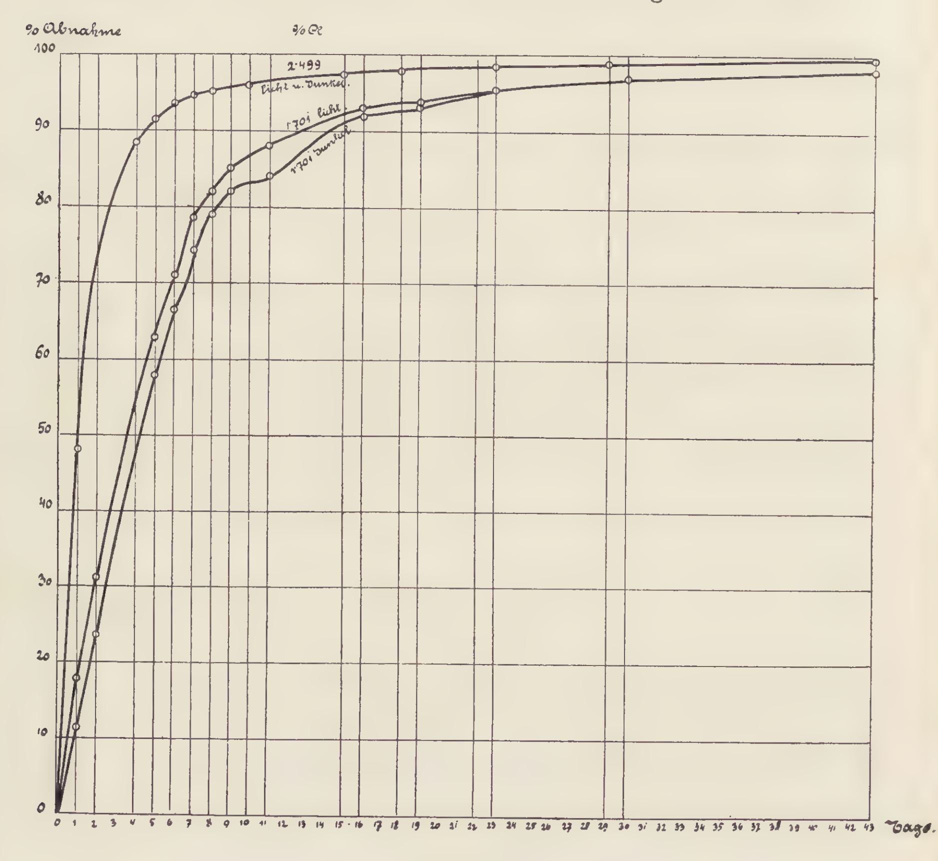



Fig. 236.

Für Lösungen von 16 g Chlor im Liter geben Schuckert den Kraftbedarf mit 6 bis 7 $Kw^h$ pro kg aktives Chlor bei gleichem Salzbedarf an. Es würde dies einer mittleren Stromausbeute von 63,8 Prozent entsprechen.

Inwieweit diese Zahlen durch Resultate von industriellen Dauerbetrieben bestätigt wurden, konnte der Verfasser nicht erfahren, da

er bisher nicht die Gelegenheit hatte, die Leistungen eines Schuckertschen Apparates zu überprüfen.

Ausübung.

Nach diesem System sind in letzter Zeit einige Anlagen ausgeführt worden und gibt die diese Apparate bauende Firma im Juli 1902 den Umfang der ausgeführten Anlagen mit 450 PS. an.

Es ist wohl anzunehmen, dass sich die Schuckertschen Konstruktionen für bipolare Schaltung an die Anordnungen Haas und Oettels anlehnen.

Verfahren Vogelsang D.GM. 156898 (1901).

Im Jahre 1901 nahm Vogelsang zwei deutsche Gebrauchsmuster auf spezielle Elektrodenformen für seinen auf Seite 141 beschriebenen Apparat zur Herstellung von Bleichlaugen.

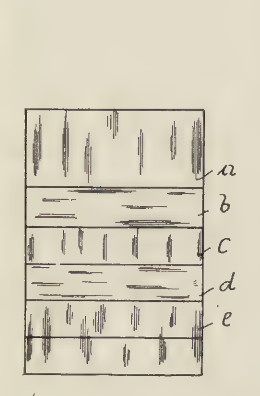



Fig. 237.

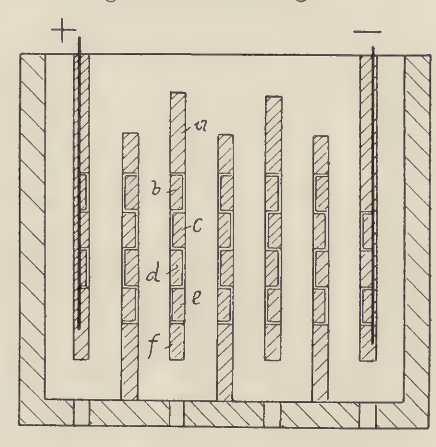



Fig. 238.

Schutzanspruch.

Das erste Gebrauchsmuster Nr. 156898 vom 12. Juni 1901 hat folgenden Schutzanspruch:

„Elektrodenplatte, zusammengesetzt aus einzelnen Stäben aus nichtleitendem Material, wobei ein Blatt Platinfolie wechselseitig auf die rechte oder linke Seite der Elektrodenplatte gespannt ist, zur Förderung des elektrochemischen Effektes und der Erhöhung des Widerstandes gegen mechanische Einflüsse."

Beschreibung.

Die Ausführungsart der Elektroden ist in den Figuren 237 und 238 ersichtlich gemacht und zwar zeigt Fig. 237 eine Seitenansicht, während Fig. 238 einen Vertikalschnitt durch eine ganze Zelle darstellt, wobei die Anordnung der Platinfolie besonders deutlich veranschaulicht wird. Die Elektrodenplatte wird gebildet durch eine Anzahl mit ihrer Schmalseite übereinander gelegter Stäbe von rechteckigem Querschnitt aus Glas, Porzellan, Schiefer oder sonstigem nichtleitenden Material. Ein Blatt Platinfolie ist derart gespannt,

dass es, im Vertikalschnitt betrachtet, mäanderförmig gefalzt erscheint und mithin wechselständig einmal an der vorderen, einmal an der hinteren Seite der Elektrodenplatte erscheint, wie aus Fig. 238 ersichtlich ist. Zweckmässigerweise werden die Platten in die Zellen derart eingebaut, dass immer zwei Platinstreifen sich gegenüberstehen, wodurch der innere Widerstand natürlich kleiner ist, als wenn die Platten versetzt wären. Der Zweck der Anordnung ist selbstredend die Platinersparnis, da bei vermehrter Widerstandskraft gegen mechanische Beschädigungen in der Foliendicke sehr weit heruntergegangen werden kann. Im Prinzip haben wir es also hier mit einer flächenmässigen Ausbildung der auf S. 150 beschriebenen Drahtelektrode zu tun.

Verfahren Vogelsang. D. G. M. 156899 (1901).

Eine etwas abgeänderte Elektrodenform Vogelsangs betrifft das D.G.M. Nr. 156899 vom 12. Juni 1901 mit folgendem Schutzanspruch:

Schutzanspruch.

„Elektrodenplatte, zusammengesetzt aus einzelnen Stäben aus nichtleitendem Material, wobei jeder zweite Stab mit Platinfolie überzogen ist zur Förderung des elektrochemischen Effektes und Erhöhung des Widerstandes gegen mechanische Einflüsse.“

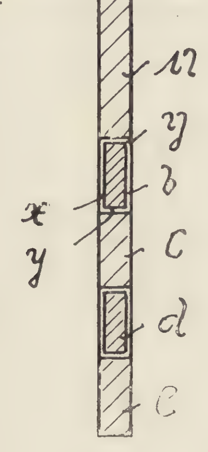


Fig. 239.

Beschreibung.

Aus der in Fig. 239 dargestellten Elektrodenplatte ersieht man, dass der Unterschied gegenüber der eben beschriebenen Anordnung nur darin besteht, dass die Platinfolie nicht mäanderartig durch die Leisten aus isolierendem Material gezogen, sondern abwechselnd eine Leiste auf allen vier Seiten mit Folie überspannt und eine Leiste ganz ohne Belag darauf gelegt wird. Zweck und äusseres Ansehen der Elektrode, abwechselnde Streifen aus Leitern und Nichtleitern, sind bei beiden Konstruktionen gleich. Die gleichen Anordnungen betrifft das englische Patent Vogelsangs Nr. 14104 vom 14. November 1900, das unter dem Namen Martins genommene französische Patent Nr. 311580 vom 8. Juni 1901 und das U. S. A. P. Nr. 703861 vom 1. Juli 1902.

Ausübung.

Daten über Stromausbeute, Kraftverbrauch usw. bei dieser Anordnung stehen dem Verfasser nicht zur Verfügung.

Verfahren Golzern (1901).

Seit dem Jahre 1901 macht die Maschinenbau-A.-G. Golzern-Grimma sehr ausgedehnte Reklame für einen von derselben ausgeführten Apparat für die elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeit, den sie als „Kraft-Chlor-Elektrolyser Patent Kron“ bezeichnet. Bezüglich letzterer Bezeichnung, sowie des in früheren

Prospekten in den jetzt weissen Feldern der Fig. 240 angebrachten D. R. P. scheint die ausführende Firma den Ereignissen doch etwas vorausgeeilt zu sein, wenigstens konnte der Verfasser bisher weder auf den Namen der Maschinenbau-A.-G. Golzern-Grimma noch auf den Namen Kron lautende deutsche Patente oder ausgelegte Anmeldungen ausfindig machen.

So viel man aus den Prospekten und der in denselben enthaltenen, in Fig. 240 wiedergegebenen Ansicht einer Kronschen Anordnung entnehmen kann, sind die Apparate bipolar geschaltet und werden mehrere Apparate dann in Parallelschaltung an die Stromquelle angeschlossen. Als Elektrodenmaterial wird Platin-Iridium angegeben. Bezüglich Kraft- und Salzverbrauch gibt die die Apparate bauende Firma an, dass:

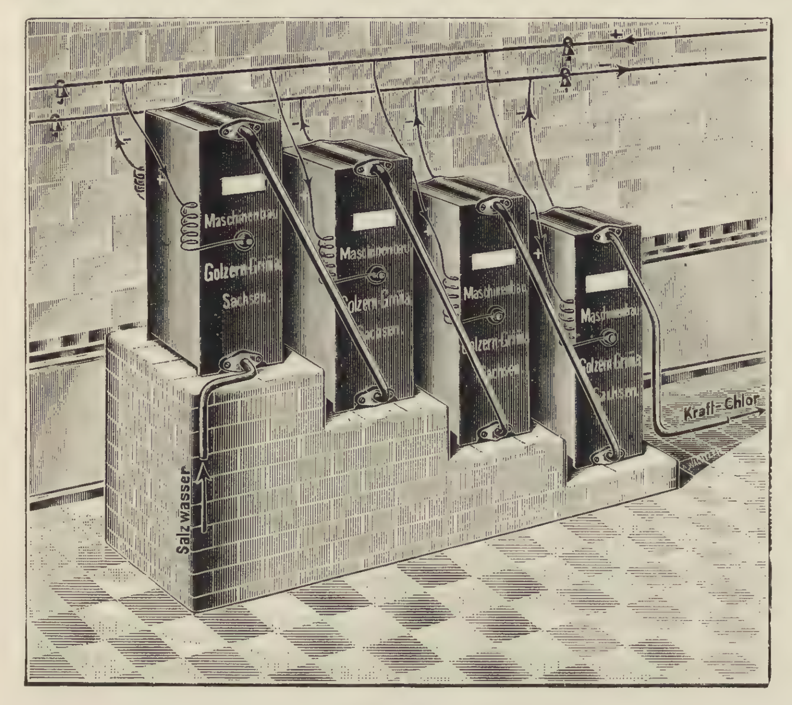



Fig. 240.

A) bei kleinstem Salzverbrauch und grösstem Kraftaufwand 4 bis 5 kg Salz und 7 bis 8 $Kw^h$,

B) bei mittlerem Salz- und Kraftaufwand 6 bis 7 kg Salz und 6 bis 7 $Kw^h$,

C) bei grösstem Salzverbrauch und kleinstem Kraftaufwand 8 bis 9 kg Salz und 5 bis 6 $Kw^h$

pro 1 kg aktives Chlor verbraucht werden.

Apparatentyps.

Ausgeführt werden die nachstehenden Apparatentyps:

Tabelle XLIX.

| Schema | kg Salz pro kg Chlor | Kw$^h$ pro kg Chlor | | Leistung in Kw$^h$ | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 1,1 | 1,5 | 2,5 | 3,5 | 4,5 | 6 | 8 | 10 |
| A | 4—5 | 7—8 | kg Cl pro 24$^h$ | 0,32 | 0,95 | 1,60 | 2,20 | 3,50 | 4,80 | 8,00 | 11,00 | 14,50 | 19,00 | 25,50 | 32,00 |
| B | 6—7 | 6—7 | kg Cl pro 24$^h$ | 0,37 | 1,10 | 1,85 | 2,60 | 4,00 | 5,50 | 9,20 | 13,00 | 16,50 | 22,00 | 29,50 | 37,00 |
| C | 8—9 | 5—6 | kg Cl pro 24$^h$ | 0,43 | 1,30 | 2,20 | 3,00 | 4,80 | 6,50 | 11,00 | 15,00 | 19,50 | 26,00 | 35,00 | 43,00 |

Betriebskosten.

Auf Grund der Zahlen des von der Firma veröffentlichten Prospektes würden sich die Kosten pro 1 kg Chlor bei Annahme der schon mehrfach benützten Grenzpreise in nachstehender Weise stellen:

Tabelle L.

| Schema | | Kw$^h$ 1 Pfg. | | Kw$^h$ 5 Pfg. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. | Salz 1 Pfg. | Salz 5 Pfg. |
| A | 7,5 Kw$^h$ . . . . . . | 7,5 | 7,5 | 37,5 | 37,5 |
| | 4,5 kg Salz . . . . . | 4,5 | 22,5 | 4,5 | 22,5 |
| | Unterhalt . . . . . . | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| | Amortisation (angenommen) . . . . . . | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | Sa. pro kg Chlor Pfg. | 18,5 | 36,5 | 48,5 | 66,5 |
| B | 6,5 Kw$^h$ . . . . . . | 6,5 | 6,5 | 32,5 | 32,5 |
| | 6,5 kg Salz . . . . . | 6,5 | 32,5 | 6,5 | 32,5 |
| | Unterhalt . . . . . . | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| | Amortisation . . . . | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | Sa. pro kg Chlor Pfg. | 19,5 | 45,5 | 45,5 | 71,5 |
| C | 5,5 Kw$^h$ . . . . . . | 5,5 | 5,5 | 27,5 | 27,5 |
| | 8,5 kg Salz . . . . . | 8,5 | 42,5 | 8,5 | 42,5 |
| | Unterhalt . . . . . . | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| | Amortisation . . . . | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | Sa. pro kg Chlor Pfg. | 20,5 | 54,5 | 42,5 | 76,5 |

Da weder die Anzahl der Hintereinanderschaltungen noch die Chlorgehalte der erzielten Lösungen angegeben werden, so lassen sich keine Vergleichszahlen bezüglich der Stromausbeute aus den angegebenen Daten rechnen.

Nimmt man eine Zellenspannung von 5,5 Volt an, so würde nach

Schema A ein Nutzeffekt von 55 Prozent,
„ B „ „ „ 64 „
„ C „ „ „ 75 „

sich ergeben, doch lässt sich, wie bereits erwähnt, aus dem Prospekt nicht entnehmen, für welche Chlorkonzentrationen diese Zahlen gelten.

Über die praktische Einführung dieser Apparate ist dem Verfasser bisher nichts Näheres bekannt geworden und ist es mangels eines Patentschutzes auch nicht möglich, sich vorläufig darüber zu äussern, ob und inwieweit sich das Verfahren Golzern-Kron an ältere Konstruktionen anderer Erfinder anlehnt.

---

## C. Hilfsverfahren.

In den vorstehenden Abschnitten wurden hauptsächlich spezielle Konstruktionen und Anordnungen der Elektrolyseure und für dieselben besonders angepasste Arbeitsbedingungen beschrieben. Nun gibt es aber eine ganze Reihe von Vorschlägen und auch eingeführte Anordnungen, die von der konstruktiven Ausführung des Elektrolyseurs mehr oder weniger unabhängig sind, jedoch trotzdem speziell für Zwecke der elektrolytischen Darstellung von Bleichmitteln vorgeschlagen worden sind oder in Anwendung stehen. Solche Verfahren hat der Verfasser schon in der Einleitung als „Hilfsverfahren“ bezeichnet und sollen dieselben in der Reihenfolge der ebenfalls in der Einleitung angeführten Unterabteilungen hier besprochen werden.

### a) Besondere Elektrodenmaterialien und Elektrodenformen.

Wie wir bei der Besprechung der einzelnen Verfahren gesehen haben, kommen für elektrolytische Bleichapparate in erster Linie zwei Materialien, das Platin und die Kunstkohle in Betracht, nur in seltenen Fällen wurden für die Elektroden, speziell die Kathoden, auch andere Metalle, wie z. B. Zink, Eisen, Nickel, Blei, amalgamierte Metalle, Braunstein vorgeschlagen. Die Kunstkohle kommt meistens in Form von Platten oder Stäben, das Platin als Folie, Draht, Drahtnetz und in letzterer Zeit meistens nicht rein, sondern gewöhnlich als ca. 10 Prozent Iridium haltige Platinlegierung zur Anwendung. Auf die Vorteile dieser Legierung und auf die Haltbarkeit der bei elektrolytischen Bleichapparaten angewandten Elektrodenmaterialien im allgemeinen soll im angewandten Teile eingehender zurückgekommen werden.

Hier wollen wir nur einige Elektrodenmaterialien und Elektrodenformen in kurze Berücksichtigung ziehen, welche bei den bisher besprochenen Verfahren und Anordnungen nicht zur Besprechung gekommen sind.

Verfahren Blackmann. D.R.P. 92612 (1895).

Blackmann schlägt in seinem D.R.P. Nr. 92612 vom 7. August 1895 auf eine „Anode für elektrische Zwecke" die Anwendung von Magneteisenstein vor und soll sich besonders ein im Eisenhüttenbetriebe erzeugtes und abfallendes Produkt „black slag" nachstehender Zusammensetzung für diesen Zweck eignen:[1])

Beschreibung.

| | | |
|---|---|---|
| Eisen . . . . . . | 72,18 | Prozent, |
| Sauerstoff . . . . . | 24,02 | „ |
| Tonerde . . . . . | 1,12 | „ |
| Kieselsäure . . . . | 1,62 | „ |
| Kalk . . . . . . | 0,56 | „ |
| Magnesia . . . . . | 0,24 | „ |
| Schwefel . . . . . | 0,17 | „ |
| Phosphorsäure . . . | 0,09 | „ |
| Summe | 100,00 | Prozent. |

Dieses Material besteht also im wesentlichen aus Eisenoxyduloxyd. Die anderen Nebenbestandteile sollen lediglich als Flussmittel vorteilhaft sein, weil sie das Schmelzen und Giessen von Elektrodenplatten erleichtern sollen. Blackmann gibt an, dass Versuche mit derartigen Elektroden bei der Elektrolyse einer Chlornatriumlösung gezeigt hätten, dass dieselben in den ersten 6 Stunden ungefähr 0,037 Prozent an Gewicht verloren, in den folgenden 6 Stunden dagegen nur 0,01 Prozent und in den dritten 6 Stunden 0,0005 Prozent. Hieraus würde sich ergeben, dass zunächst allerdings die angreifbaren Teile der Elektrode gelöst wurden, dann aber sehr schnell die Angreifbarkeit der Elektroden praktisch auf Null zurückging. Nach Blackmann seien die geringen Mengen der ausfallenden Eisenhydrate leicht durch Filtration zu entfernen und könne man auch Magneteisenstein direkt verwenden und für sich allein oder mit anderen Flussmitteln schmelzen. Nach Blackmann genüge es auch, wenn nur die mit dem Elektrolyten in Berührung kommenden Teile der Anode aus Eisenoxyduloxyd hergestellt sind, also z. B. die Anode aus einer Eisenplatte besteht, die mit einer durch Guss hergestellten Schicht von Eisenoxyduloxyd überzogen ist.

Ausübung.

Engelhardt hat Versuche mit diesem Material speziell mit Rücksicht auf bipolare Anordnung durchgeführt, indem Stücke von Magneteisenstein auf eine horizontale Unterlage gelegt und durch Umgiessen mit einem leicht schmelzbaren Glasfluss zu einer Elektrode vereinigt werden, so dass nach dem Erkalten auf jeder Seite

1) El. Chem. Zschft. 1897—1898. S. 138. Fischer: Jahresbericht 1897. S. 400. L'électrochimie 1896. S. 12. Siehe auch: Franz. Patent 248209.

der erstarrten Schmelze Stücke von Magneteisenstein hervorragten. Für Bleichlaugen ist die in Lösung gehende Eisenmenge zu gross. Dieselbe wird bei bipolarer Anordnung noch dadurch vergrössert, dass an der kathodisch geschalteten Seite das Oxyduloxyd oberflächlich zu Metall reduziert wird, welches dann beim Polwechsel anodisch glatt in Lösung geht.

Verfahren Roubertie, Lapeyre u. Grenier, D. R. P. 67754 (1892).

Roubertie, Lapeyre und Grenier schlagen in ihrem D. R. P. Nr. 67 754 vom 26. August 1892 die Anwendung von versilbertem Metall oder versilbertem Glas als Anodenmaterial vor. Es ist dies natürlich ein für den vorliegenden Zweck absolut unbrauchbares Material. Dasselbe hätte hier gar keine Erwähnung gefunden, wenn nicht der eine Vorschlag, die Anwendung von versilbertem Glas, gewissermaassen als Vorläufer zu den späteren, schon eher ernst zu nehmenden Vorschlägen Scherings anzusehen wäre (siehe englisches Patent Nr. 23352/97), nach welchem auf säurefesten Materialien, wie Glas, Steingut, Glimmer, Porzellan behufs Verminderung der Anlagekosten dünne Schichten von Edelmetallen, in unserem speziellen Falle von Platin, angebracht werden. Zu diesem Zwecke mischt man nach dem Zimmermannschen Verfahren Platinpulver mit 4 bis 5 Prozent basischem Wismutnitrat in Öl zu einem dicken Brei an und überstreicht hiermit gleichmässig den zu überziehenden Gegenstand, welcher hierauf in der Muffel gebrannt wird. Die dazu erforderliche Temperatur ist ziemlich niedrig, das Material wird nicht weich, die Platinfläche bleibt gleichmässig und leitet gut. Statt des basischen Wismutnitrats lässt sich auch Phosphorsäure oder Borsäure oder auch ein organisches Wismutsalz verwenden.[1])

Verfahren Schering. Engl. Pat. 23352 (1897).

Beschreibung.

Ausübung.

Engelhardt hatte zu Versuchszwecken zwei solche platinierte Porzellanplatten Scherings von 0,8 $dcm^2$ leitender Oberfläche ca. 14 Tage tagsüber im Betriebe, wobei täglich die Stromrichtung geändert wurde. Die Platten liessen bei 25prozentiger Chlornatriumlösung und 5 Volt Zellenspannung 7 bis 8 Ampère durch. Nach dieser Zeit begann der Überzug abzublättern. Derselbe war nicht porenfrei und die zwischen der Platinschicht und der Porzellanplatte allmählich fortschreitende Gasentwicklung sprengte die Platinschicht ab.

Ein zweiter Versuch mit ähnlichen Platten aus einer anderen Fabrik gab kein besseres Resultat. Auf einer Fläche von 138 $cm^2$ waren 0,0453 g Platin oder 0,00032 g pro $cm^2$ enthalten. Der Überzug war also ca. 0,00015 mm stark. Der Widerstand eines 15,8 cm langen und 7,8 cm breiten Belages betrug rund 24 $\Omega$, war

1) Zschft. f. El. Chemie V Nr. 24. S. 284.

also infolge der zahlreich vorhandenen Poren ca. 19mal so gross als der theoretische Wert.

Verfahren Heraeus. D. R. P. 88341 (1895).

Das D. R. P. Nr. 88341 vom 27. Oktober 1895 schützt Heraeus eine „Platinelektrode für elektrolytische Zwecke".

Der Patentanspruch lautet:

Patentanspruch.

„Platinelektrode für elektrolytische Zwecke, bestehend aus zwei oder mehreren mit einem gut leitenden Material beliebiger Art gefüllten Platinröhren, die oben durch Querstege und, soweit sie in das elektrolytische Bad eintauchen, durch dünnes Platinblech miteinander verbunden sind, behufs Erzielung einer grossen aktiven Oberfläche bei beliebig starker Stromzuleitung."

Beschreibung.

Zwei oder mehrere Stäbe aus leitendem Material,[1]) welche mit Platinblech gut anschliessend überzogen sind, werden oben durch leitende oder nichtleitende Stege miteinander verbunden und dann wird der Zwischenraum zwischen ihnen, soweit die Elektrode eintauchen soll, durch ein dünnes Platinblech überbrückt. Bei diesem Platinblech können naturgemäss beide Seiten als elektrolytisch wirksame Flächen zur Geltung kommen, während die leitende Ausfüllung der durch das Blech miteinander verbundenen Röhren für die zweckmässige Zuleitung viel grösserer Strommengen sorgt, als das Platinblech allein, ohne Schaden zu leiden, zuzuleiten im stande wäre Solche Elektroden vereinigen grosse Platinersparnis mit hoher Widerstandsfähigkeit trotz der aufzunehmenden namhaften Strommengen.

Die Platinrohre müssen selbstverständlich vor oder nach der Einführung des füllenden Leiters sorgfältig mit Platin verschlossen werden, damit der Elektrolyt nicht in das Innere der Rohre gelangen kann.

Ausübung.

Die im vorstehenden beschriebenen Elektroden wurden bei den älteren Konstruktionen der Kellnerschen bipolaren Bleichelektrolyseure als Endelektroden verwendet und wird in dieser Beziehung auf Seite 156, Fig. 177 verwiesen.

Verfahren Kellner. D. G. M. 53467 (1895).

Ebenfalls auf die Platinersparnis zielen zwei als „Elektroden für technische Elektrolyse" bezeichnete Anordnungen Kellners hin, welche in den D. G. M. Nr. 53467 und 53663, beide vom 10. Dezember 1895, niedergelegt sind.[2])

---

1) Siehe auch: Engl. Patent 1144/96, Franz. Patent 253246 vom 16. Januar 1896. Ferner Fischer: Jahresbericht 1896. S. 260. Jacobsen: Repertorium 1896. II. S. 626. El. Chem. Ztschft. 1896—1897. S. 209.

2) Im Auslande sind dieselben in den folgenden Patenten vereinigt: Österreich 45/5030 vom 22. Dezember 1895, Ungarn 4702 vom 3. Dezember 1895, Schweiz 11250 vom 21. November 1895, Frankreich 251884 vom

Schutzanspruch.

Der Schutzanspruch des Gebrauchsmusters Nr. 53467 lautet:

„Elektroden, bestehend aus dünnwandigen Platinrohren, in welche genau anliegende Metallkörper eingesteckt sind, die zur Stromzuleitung und gleichzeitig als Träger für die Rohre dienen.“

Beschreibung.

Die Elektrode besteht also aus einem aus dünnem Platinblech hergestellten Rohr, welches von einem in das Platinrohr eingeführten allseitig an demselben dicht anliegenden Metallkörper getragen wird, der zur Stromzuleitung dient. Selbstverständlich können mehrere solcher Elektroden in Form eines Rahmens oder Gitters vereinigt werden, indem die metallischen Träger an eine gemeinsame Stromzuführungsschiene angelötet werden. Derartige Gitter lassen sich sowohl für vertikal als horizontal angeordnete Apparate verwenden.

Die als Stromzuleitung zu verwendende Kupferstange wird entweder genau passend in das Platinrohr eingeschoben, so dass sie überall gut anliegt, oder das Rohr mit einer leichtflüssigen Legierung angefüllt und die Stromzuführung eingesetzt.

Die Enden der Platinrohre können zur Verhinderung von mechanischen Verletzungen oder Korrosionen in Näpfchen mit Paraffin oder einem anderen, vom Elektrolyten nicht angreifbaren isolierenden Material eingesetzt werden.

Bei Bleichapparaten werden auch die Kathoden aus solchen Rohrgittern hergestellt, um den Polwechsel zu ermöglichen.

Bei pipolarer Schaltung können derartige Elektroden durch eine nichtleitende Platte geführt und in derselben abgedichtet werden, so dass die beiden hervorstehenden Enden entgegengesetzt polar sind. Wird auf den Polwechsel verzichtet, so genügt es, wenn nur auf der Anodenseite das Platinrohr vorhanden ist, während auf der Kathodenseite der Metallkern selbst direkt als Elektrode dienen kann.

Verfahren Kellner. D. G. M. 53663 (1895).

In seinem zweiten, auf den gleichen Gegenstand Bezug nehmenden Gebrauchsmuster Nr. 53663 hat Kellner die im vorstehenden beschriebenen Elektroden noch mit flügelförmigen Ansätzen aus Platinfolie versehen.

Schutzanspruch.

Der Schutzanspruch lautet:

„Elektroden, bestehend aus dünnwandigen, mit seitlich flügelartig abstehenden Ansätzen versehenen Platinrohren, in welche genau anliegende, zur Stromzuleitung und gleichzeitig als Träger für die Rohre dienende Metallkörper eingesteckt sind, wobei die Ansätze mit sägezahnartigen Einschnitten versehen sein können.“

---

21. November 1895, Belgien 118455 vom 21. November 1895, Italien 30/40315 vom 31. Dezember 1895, England 22207 vom 21. November 1895, Norwegen 4681 vom 21. November 1895, Russland 528 vom 21. Januar 1898.

Beschreibung.

Mit Rücksicht auf das im vorher beschriebenen Gebrauchsmuster Gesagte und unter Hinweis auf die Figuren 241 und 242 ist bezüglich dieser Anordnung nicht mehr viel zu ergänzen. Fig. 241 zeigt eine derartige Elektrode im Längsschnitt, während Fig. 242 die Vereinigung mehrerer solcher Elektroden in Form eines Gitters zeigt. *a* ist der metallische Träger, *b* das Platinrohr, $b^1$ sind die seitlichen Ansätze, welche behufs Erzielung grösserer Stromdichten ausgezackt sein können, *c* ist die gemeinschaftliche Stromzuführung, an welche die einzelnen Stäbe angelötet werden, *d* sind die mit Paraffin gefüllten Näpfchen zum Schutze des unteren Rohrendes.

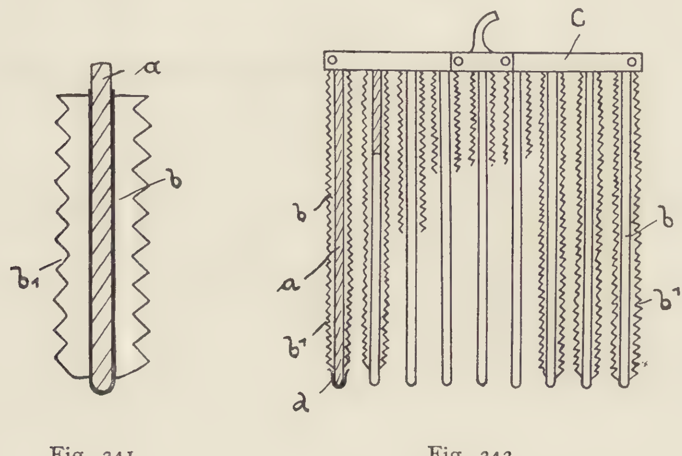



Fig. 241. Fig. 242.

Diese Form ist natürlich für doppelpolige Anordnungen infolge der schwierigen Dichtung in der isolierenden Platte nicht geeignet.

Ausübung.

Für die Herstellung von Bleichflüssigkeit haben die in den beiden Gebrauchsmustern beschriebenen Anordnungen bisher keine Anwendung gefunden. Es ist in dieser Beziehung der schon an früherer Stelle erwähnte Umstand zu berücksichtigen, dass die Platinrohre schon eine relativ beträchtliche Blechstärke aufweisen müssen, wenn das Platin porenfrei sein und der im Rohre steckende Metallkörper vor anodischer Lösung geschützt bleiben soll.

## b) Chemische Zusätze.

Dieselben haben in weitaus den meisten Fällen den Zweck, die Stromausbeute bezüglich der pro Ampèrestunde geleisteten Menge aktiven Chlors zu erhöhen, in seltenen Fällen bezwecken sie die Zerlegung des gebildeten Hypochlorits unter Bildung anderer bleichender Chlorverbindungen.

So schlägt z. B. Marx in seinem englischen Patent Nr. 3738 vom 2. März 1891 auf „Verbesserungen an Verfahren und Apparaten zur Elektrolyse und zur Bleiche" die Zersetzung des elektrolytisch erzeugten Hypochlorits durch Kohlensäure vor.

Verfahren Marx. Engl. Pat. 3738 (1891).

Der Patentanspruch lautet:

Patentanspruch.

„1. Bei der Elektrolyse von Halogensalzen der Alkalien, insbesondere der Chloride, und bei der Herstellung von Karbonaten für Bleich- oder andere Zwecke, die Anwendung von Kohlensäure, um aus Hypochloriten freie unterchlorige Säure zu erhalten, sowie die Anwendung der unterchlorigen und ähnlich wirkender Säuren.

2. Die Behandlung elektrolytisch zersetzter Lösungen der Halogensalze der Alkalien mit Kohlensäure und zwar durch Einwirkung derselben auf die aus den elektrolytischen Apparaten austretenden Lösungen zum Zwecke des Freimachens der unterchlorigen Säure.

3. Bei der Elektrolyse von Lösungen der Halogensalze der Alkalien ein Verfahren, darin bestehend, dass die aus beiden Elektrodenräumen kommenden elektrolysierten Laugen der Einwirkung von Kohlensäure unterworfen werden, so dass das darin enthaltene Alkali durch die Kohlensäure neutralisiert und unterchlorige Säure frei gemacht wird, welche wieder zur Absorption des freien Alkalis aus der nächsten Zelle verwendet wird.

4. Ein Apparat zur Behandlung von elektrolysierten Lösungen der Halogensalze der Alkalien mit Kohlensäure für Bleich- oder andere Zwecke, bestehend aus einer mit Rippen oder Fortsätzen versehenen geneigten Fläche, wodurch das einfache Weiterfliessen der Lösung verhindert und Strömungen in der Flüssigkeitsmasse selbst hervorgebracht werden und die genannte Lösung in gute Berührung mit der Kohlensäure gebracht wird. Die Kombination dieses Apparates mit den Anordnungen für den Zu- und Ablauf der Lösung und den Zutritt der Kohlensäure, im wesentlichen wie beschrieben und durch die beiliegenden Zeichnungen veranschaulicht."

Da das Verfahren keine weitere Anwendung gefunden hat und die Zwecke, die dasselbe verfolgt, aus den Patentansprüchen mit hinreichender Klarheit hervorgehen, so genügt es wohl, wenn wir nur kurz eine Beschreibung des in Fig. 243 dargestellten Apparates bringen.

Beschreibung.

Die elektrolysierte Lösung tritt durch das Rohr $o$ in die beiderseits offene Standröhre $o^1$, füllt den Behälter $s$, fliesst dann längs der schiefen Ebene $u$, füllt den Behälter $s^1$ und fliesst aus diesem durch das Rohr $n^1$ entweder zum nächsten Elektrolyseur oder zur Verbrauchsstelle.

Die schiefe Ebene $u$ ist in gewissen Abständen mit den Querrippen $u^1$ $u^1$ versehen, durch welche der Elektrolyt gemischt wird und immer neue Teile desselben der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt werden. Der Deckel $v$ ist mit den Rohren $v^1$ und $v^2$ versehen, durch welche die Kohlensäure zu- und abfliesst. Die Behälter $s$ und $s^1$ bilden hydraulische Verschlüsse, um Kohlensäureverluste durch $o^1$ und $n^1$ zu vermeiden.

Verfahren Vaubel 1898.

Vaubel teilte im Jahre 1898 mit,[1]) dass bei Elektrolyse mit Diaphragmenapparaten, die in der Anodenzelle Natriumbikarbonat, im Kathodenraum Chlornatrium enthalten, bei niederer Temperatur im Anodenraume Hypochlorit auftrete, ohne Bildung des Chlorides.

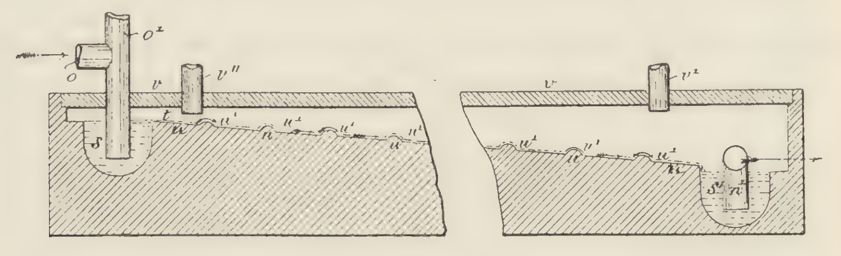


Fig. 243.

Die so erhaltenen chloridfreien Hypochloritlaugen seien aber nur wenig temperaturbeständig. Das Monokarbonat könne das Bikarbonat nicht ersetzen, da dann auch Chlorid auftrete. Eine industrielle Anwendung hat das Verfahren nicht gefunden.

Verfahren Landolt. Franz. Patent 283737 (1898).

Landolt empfiehlt in seinem französischen Patent Nr. 283737 vom 6. Dezember 1898 auf „Elektrolytische Herstellung der Chlorate und Hypochlorite des Natriums und Kaliums“[2]) den Zusatz von geringen Mengen Chlorcalcium zu neutralen Chloridlösungen. Da dieses Verfahren aber in erster Linie für die Chloratdarstellung bestimmt ist, sei es nur ganz kurz erwähnt.

Mit der Wirkung verschiedener Zusätze bei der Darstellung von Chloraten und Hypochloriten hat sich in jüngster Zeit Imhoff eingehend beschäftigt und mehrere diesbezügliche Patente genommen.

Verfahren Imhoff. D. R. P. 110420 (1898).

In seinem ersten D. R. P. Nr. 110420 vom 29. März 1898 auf ein „Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse“ hat Imhoff den nachstehenden Patentanspruch:

Patentanspruch.

„Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen (Bleichsalzen, Chloraten usw.) durch Elektrolyse von Halogensalzen der Al-

1) Chem. Ztg. 1898. S. 331. Zschft. f. El. Chemie 1898—1899. V. S. 31.
2) Chem. Ztg. 1898. S. 694. Jacobsen: Repertorium 1899. II. S. 582.

kalien oder Erdalkalien, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reaktionsflüssigkeit ein Zusatz von Oxyden, die ihrem chemischen Charakter nach sowohl als Säuren wie als Basen wirken können, erfolgt, so dass die Einwirkung des Chlors nicht auf die freien Alkalien, sondern auf eine Verbindung der Alkalien mit den zugesetzten Oxyden erfolgt."

Beschreibung.

In der Beschreibung führt Imhoff als solche Oxyde speziell das Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd und Bortrioxyd an, so dass nach dem Inhalte des Patentanspruches die Einwirkung des Chlors auf die Aluminate, Silikate oder Borate der Alkalien zu erfolgen hätte. Wie aus den in der Beschreibung angeführten Versuchstabellen, die allerdings nur Versuche über Chloratdarstellung enthalten, hervorgeht, wird die Wasserzersetzung durch derartige Zusätze wesentlich eingeschränkt. Der Zusatz der Oxyde erfolgt in alkalischer Lösung. Als Beispiel schlägt Imhoff bei einer 15 bis 25prozentigen Chlorkaliumlösung den Zusatz von 1,5 Prozent KOH und 2 Prozent $Al_2 O_3$ vor. Alkalität wie auch Temperatur richten sich je nach dem Zwecke der Elektrolyse und zwar derart, dass man beide niedrig nimmt bei der Gewinnung von Bleichlaugen, höher für die Gewinnung von Chloraten.

Eine Wiedergabe der Imhoffschen Tabellen ist hier wohl nicht am Platze, da dieselben, wie bereits erwähnt, die Chloratdarstellung betreffen.[1])

Verfahren Imhoff. D. R. P. 110505 (1898).

Ein zweites D. R. P. Imhoffs Nr. 110505 vom 29. März 1898 auf ein „Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse" enthält den nachstehenden Patentanspruch:

Patentanspruch.

„Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumhaloiden, gekennzeichnet durch den Zusatz von löslichen Chromaten bei neutralen oder alkalischen Elektrolyten zum Zwecke der Abscheidung des Wasserstoffs in freiem Zustande."[2])

Beschreibung.

Wie bereits wiederholt erwähnt, wirkt der Kathodenwasserstoff stark reduzierend auf bereits gebildetes Hypochlorit. Der Chromatzusatz drängt nun in den meisten Fällen diese Reduktion stark zurück. Die Erfindung Imhoffs gründet sich also auf die Beobachtung, dass lösliche Chromate die Eigenschaft besitzen, in ge-

---

1) Siehe auch: El. Chem. Zschft. 1900—1901. S. 86; 1901—1902. S. 14. Zschft. f. El. Chem. 1899—1900. S. 550. Fischer: Jahresbericht 1900. S. 360. Nernst-Borchers: Jahrbuch VII. S. 445. Jacobsen: Repertorium 1900 I. S. 386.

2) El. Chem. Zschft. 1901—1902. S. 14. Fischer: Jahresbericht 1900. S. 360.

ringer Menge dem Elektrolyten zugesetzt, gewissermaassen auf mechanische Weise eine Abscheidung des Wasserstoffs zu bewirken und zwar in der Weise, dass derselbe in Gasform aus der Lösung entweicht und ihm dadurch seine Reduktionskraft genommen wird. Es findet hierbei keine Reduktion des Alkalichromats statt, auch nicht vorübergehend, und infolgedessen genügt schon ein verhältnismässig geringer Zusatz.

Von einer Wiedergabe der von Imhoff in der Patentschrift gebrachten Versuchsresultate soll hier Abstand genommen werden, da dieselben sich so wie bei dem vorstehend beschriebenen Patente ebenfalls in erster Linie auf die Chloratdarstellung beziehen, andererseits eine Beschreibung der Apparatur nicht gegeben wird.

Bezüglich der Erklärung der Wirkungsweise des Chromatzusatzes ist man heute noch nicht ganz im klaren. Im allgemeinen wird eine Art Diaphragmenwirkung angenommen, und sei diesbezüglich auf die theoretischen Arbeiten verschiedener Fachgenossen hingewiesen, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten.

In dem theoretischen Teile einer späteren Veröffentlichung wird übrigens auf diesen Gegenstand zurückgekommen werden.

Ausübung.

Nach den Versuchen, die Engelhardt mit dem in Rede stehenden Verfahren durchführen liess, ist die Wirkung des Chromates auch abhängig von der konstruktiven Anordnung des Apparates und von dem Elektrodenmaterial.

Zum Vergleiche seien nachstehend einige Resultate verschiedener Versuchsreihen angeführt:

a) mit Kellnerschem monopolaren Drahtelektrolyseur.

### a) Kellnerscher Drahtelektrolyseur für monopolare Schaltung.

Siehe die Beschreibung desselben auf S. 105.

Elektrodenmaterial: Platindraht. Nebenschlüsse sind bei dieser Anordnung nicht vorhanden.

Die Resultate sind in Fig. 244 graphisch als Kurven für die Stromausbeute dargestellt.

Aus der Tabelle und den Kurven ist ersichtlich, dass der Chromatzusatz bei dieser Apparatenanordnung einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Reduktion durch den kathodischen Wasserstoff hat, dass jedoch der Zusatz seine günstigste Wirkung innerhalb gewisser Grenzen ausübt, über welche hinaus der Einfluss des Chromatzusatzes wieder ein geringerer wird.

Tabelle LI.

Kochsalzlösung 10 kg in 100 l.
Spannung 5,5 Volt.
Temperatur 22 bis 25° C.

| g akt. Chlor pro l | Ohne Chromat | | | Mit 1 % Chromat | | | Mit 2 % Chromat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
| 5,3 | — | — | — | — | — | — | 92,4 | 4,49 | 18,9 |
| 6,0 | 77,3 | 5,36 | 16,6 | — | — | — | — | — | — |
| 7,8 | — | — | — | — | — | — | 88,7 | 4,68 | 12,8 |
| 8,5 | 68,1 | 6,09 | 11,7 | — | — | — | — | — | — |
| 10,0 | — | — | — | — | — | — | 83,0 | 5,00 | 10,0 |
| 12,3 | — | — | — | 91,2 | 4,55 | 8,1 | — | — | — |
| 13,2 | — | — | — | — | — | — | 77,2 | 5,37 | 7,6 |
| 14,8 | 62,3 | 6,66 | 6,8 | — | — | — | — | — | — |
| 16,5 | — | — | — | 85,0 | 4,88 | 6,1 | — | — | — |
| 17,0 | 56,7 | 7,31 | 5,9 | — | — | — | — | — | — |
| 17,2 | — | — | — | — | — | — | 73,8 | 5,62 | 5,8 |
| 19,1 | — | — | — | 75,6 | 5,49 | 5,2 | — | — | — |

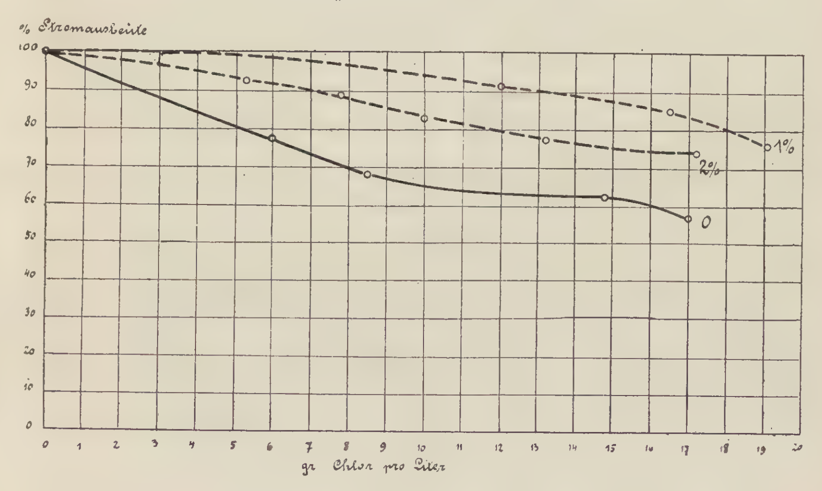



Fig. 244.

b) Kellnerscher Drahtelektrolyseur für bipolare Schaltung. Siehe S. 151.

b) mit Kellnerschem bipolaren Drahtelektrolyseur.

Behufs Erhöhung der Nebenschlüsse sind jedoch die Kautschukdichtungen in den schwalbenschwanzförmigen Nuten weggelassen. Elektrodenmaterial: Platiniridiumdraht.

Tabelle LII.

Kochsalzlösung 10 kg pro 100 l.
Hintereinanderschaltungen 20.
Gesamtspannung 106 Volt.
Zellenspannung 5,3 Volt.
Stromstärke 90—100 Ampère.
Temperatur 12—15° C.

| g aktives Chlor pro l | Ohne Chromat | | | Mit 0,5% $Na_2CrO_4$ | | | Mit 0,8% $Na_2CrO_4$ | | | Mit 1,2% $Na_2CrO_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Chlor | kg Salz pro 1 kg Chlor |
| 3,8 | — | — | — | — | — | — | 79,0 | 5,1 | 26,3 | — | — | — |
| 4,0 | — | — | — | 78,7 | 5,1 | 25,0 | — | — | — | 88,3 | 4,5 | 25,0 |
| 4,1 | 67,7 | 5,9 | 24,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6,2 | 55,4 | 7,2 | 16,1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6,8 | — | — | — | — | — | — | 70,9 | 5,6 | 14,7 | — | — | — |
| 6,9 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 76,3 | 5,2 | 14,5 |
| 7,0 | — | — | — | 69,5 | 5,7 | 14,3 | — | — | — | — | — | — |
| 7,8 | 47,7 | 8,4 | 12,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 9,0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 66,2 | 6,0 | 11,1 |
| 9,2 | — | — | — | 61,1 | 6,5 | 10,9 | — | — | — | — | — | — |
| 9,4 | — | — | — | — | — | — | 65,0 | 6,2 | 10,6 | — | — | — |

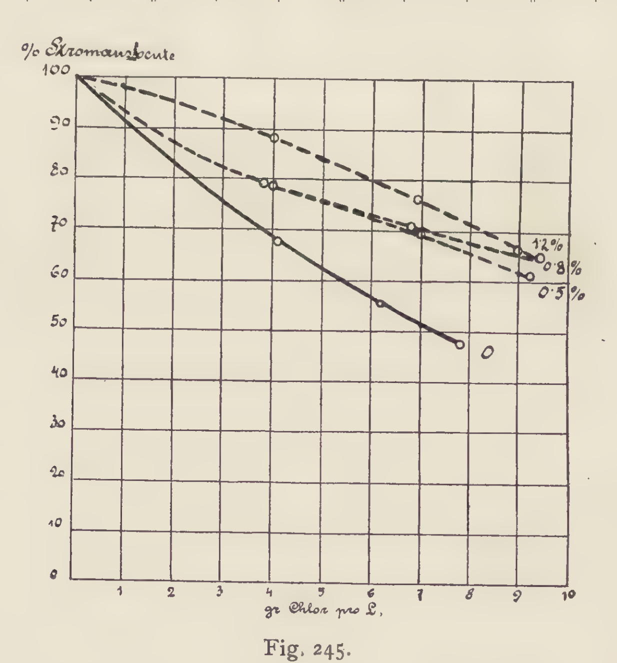



Fig. 245.

Aus vorstehender Tabelle und den in Fig. 245 gezeichneten Kurven für die Stromausbeuten ist ersichtlich, dass Zusätze über 0,5 Prozent Chromat bei praktisch brauchbaren Chlorkonzentrationen keine ins Gewicht fallende weitere Erhöhung der Stromausbeute mehr bewirken.

c) Kellnerscher Kohlenelektrolyseur für bipolare Schaltung.

c) mit Kellnerschem Kohlenelektrolyseur für bipolare Schaltung.

Siehe Beschreibung des Apparates auf S. 130.

Elektroden abgedichtet, Nebenschlüsse nur durch die Zu- und Ableitungen für den Elektrolyten. Elektrodenmaterial: Kunstkohlen der Acheson Graphite Co. in Niagara-Falls.

Tabelle LIII.

| % Na Cl | Volt pro Zelle | g akt. Cl pro l | Ohne Chromat | | | Mit 1 g Chromat pro l | | | Mit 5 g Chromat pro l | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Stromausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Stromausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Stromausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl |
| 6 | 5,5 | 1,52 | 72,9 | 5,69 | 39,5 | — | — | — | 61,0 | 6,82 | 39,50 |
| | | 2,75 | — | — | — | — | — | — | 53,4 | 7,78 | 21,8 |
| | | 4,30 | 34,4 | 12,05 | 13,9 | — | — | — | — | — | — |
| | | 5,22 | — | — | — | — | — | — | 40,1 | 10,34 | 11,5 |
| | | 5,50 | 20,4 | 20,34 | 10,9 | — | — | — | — | — | — |
| | | 5,76 | — | — | — | — | — | — | 36,8 | 11,30 | 10,4 |
| | | 6,08 | 11,9 | 34,9 | 9,9 | — | — | — | — | — | — |
| | | 6,92 | — | — | — | — | — | — | 29,7 | 13,89 | 8,7 |
| | | 8,10 | — | — | — | — | — | — | 20,9 | 19,89 | 7,4 |
| 6 | 6,4 | 2,33 | 70,4 | 6,88 | 25,8 | — | — | — | — | — | — |
| | | 3,60 | 54,8 | 8,85 | 16,6 | — | — | — | — | — | — |
| | | 3,93 | — | — | — | 55,3 | 8,75 | 15,3 | — | — | — |
| | | 4,79 | 48,6 | 9,96 | 12,5 | — | — | — | — | — | — |
| | | 5,40 | — | — | — | 50,6 | 9,56 | 11,1 | — | — | — |
| | | 5,66 | 42,8 | 11,30 | 10,6 | — | — | — | — | — | — |
| | | 6,61 | — | — | — | 46,5 | 10,38 | 9,1 | — | — | — |
| | | 6,79 | 34,2 | 14,15 | 8,8 | — | — | — | — | — | — |
| | | 7,44 | 28,2 | 17,15 | 8,1 | — | — | — | — | — | — |
| | | 7,60 | — | — | — | 42,8 | 11,29 | 7,9 | — | — | — |
| | | 7,99 | 22,3 | 21,70 | 7,5 | — | — | — | — | — | — |
| | | 8,37 | — | — | — | 39,2 | 12,33 | 7,2 | — | — | — |
| | | 8,90 | — | — | — | 35,9 | 13,45 | 6,7 | — | — | — |
| | | 9,30 | — | — | — | 32,9 | 14,70 | 6,4 | — | — | — |
| | | 9,62 | — | — | — | 30,4 | 15,90 | 6,2 | — | — | — |
| | | 9,87 | — | — | — | 28,1 | 17,20 | 6,1 | — | — | — |

Wir sehen also aus der Tabelle und aus den Kurven der Fig. 246, dass auch bei Kohlenelektroden eine Verbesserung der Stromausbeute durch den Chromatzusatz eintritt, dass aber anderseits der gleiche Erfolg auch durch Erhöhung der Stromdichte erzielt werden kann.

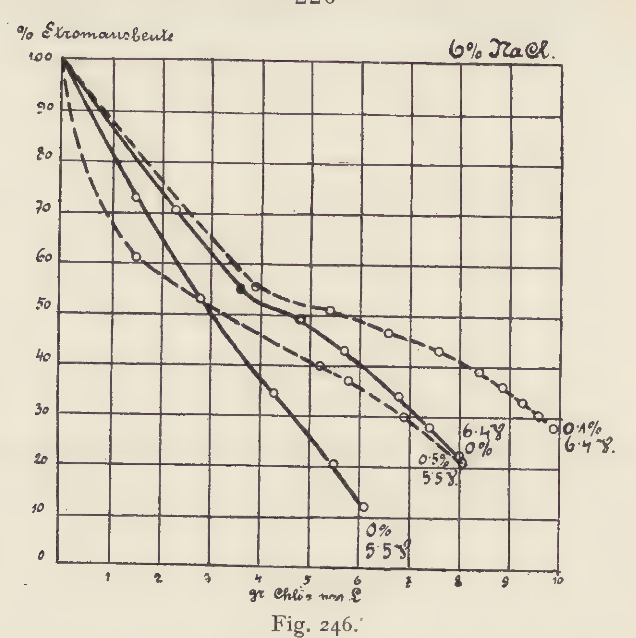



Fig. 246.

Tabelle LIV.

| % Na Cl | Volt pro Zelle | g akt. Cl pro l | Ohne $K_2CrO_4$ | | | Mit 0,1% $K_2CrO_4$ | | | Mit 0,5% $K_2CrO_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl |
| 10 | 5,5 | 2,72 | — | — | — | — | — | — | 69,8 | 5,94 | 36,8 |
| | | 2,93 | 76,0 | 5,47 | 34,2 | 76,7 | 5,42 | 34,2 | — | — | — |
| | | 4,10 | 71,3 | 5,83 | 24,4 | — | — | — | — | — | — |
| | | 4,95 | — | — | — | — | — | — | 63,3 | 6,57 | 20,2 |
| | | 5,27 | 69,0 | 6,03 | 19,0 | — | — | — | — | — | — |
| | | 5,52 | — | — | — | 68,7 | 6,05 | 18,1 | — | — | — |
| | | 6,08 | 63,9 | 6,50 | 16,5 | — | — | — | — | — | — |
| | | 6,72 | 59,3 | 7,01 | 14,9 | — | — | — | 57,0 | 7,28 | 14,9 |
| | | 7,08 | — | — | — | 61,8 | 6,75 | 14,1 | — | — | — |
| | | 7,56 | 55,8 | 7,45 | 13,2 | — | — | — | — | — | — |
| | | 8,12 | — | — | — | — | — | — | 51,8 | 8,04 | 12,3 |
| | | 8,40 | — | — | — | 55,1 | 7,56 | 11,9 | — | — | — |
| | | 8,76 | 46,9 | 8,85 | 11,4 | — | — | — | — | — | — |
| | | 9,26 | — | — | — | 48,8 | 8,50 | 10,8 | 47,1 | 8,84 | 10,8 |
| | | 9,35 | 41,9 | 9,92 | 10,7 | — | — | — | — | — | — |
| | | 9,77 | 37,7 | 11,03 | 10,2 | — | — | — | — | — | — |
| | | 9,87 | — | — | — | 44,7 | 9,28 | 10,1 | 42,0 | 9,88 | 10,1 |
| | | 10,19 | 34,4 | 12,08 | 9,8 | — | — | — | — | — | — |
| | | 10,26 | — | — | — | 38,7 | 10,70 | 9,8 | — | — | — |
| | | 10,35 | — | — | — | — | — | — | 37,8 | 10,98 | 9,7 |
| | | 10,53 | 31,5 | 13,7 | 9,5 | 34,7 | 11,95 | 9,5 | — | — | — |
| | | 10,80 | — | — | — | — | — | — | 34,7 | 11,95 | 9,3 |
| | | 10,98 | — | — | — | 27,6 | 15,03 | 9,1 | — | — | — |
| | | 11,07 | — | — | — | — | — | — | 31,7 | 13,09 | 9,0 |
| | | 11,19 | — | — | — | 24,5 | 16,98 | 8,95 | — | — | — |
| | | 11,28 | — | — | — | — | — | — | 29,2 | 14,20 | 8,9 |
| | | 11,44 | — | — | — | — | — | — | 24,8 | 16,73 | 8,7 |

Bei dieser Versuchsreihe zeigt sich die Einwirkung des Chromates schon in viel geringerem Maasse und ist wieder nachgewiesen, dass eine Steigerung des Chromatgehaltes über eine bestimmte Grenze weniger Erfolg hat.

Fig. 247.

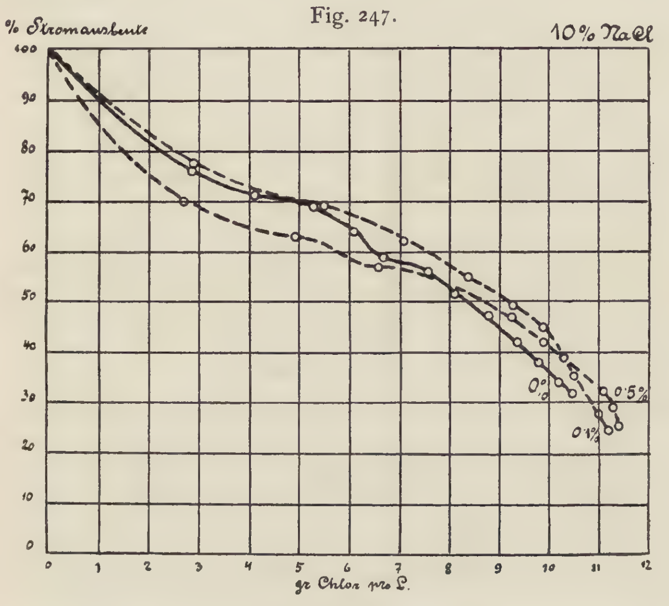



Tabelle LV.

| % Na Cl | Volt pro Zelle | g akt. Chlor pro l | Ohne $K_2CrO_4$ | | | Mit 0,5 % $K_2CrO_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Chlor |
| 17 | 5,5 | 3,90 | — | — | — | 69,6 | 5,96 | 43,6 |
| | | 4,00 | 70,8 | 5,87 | 42,5 | — | — | — |
| | | 7,37 | 64,5 | 6,46 | 23,1 | — | — | — |
| | | 7,39 | — | — | — | 65,7 | 6,33 | 23,0 |
| | | 9,69 | 56,3 | 7,38 | 17,5 | — | — | — |
| | | 10,04 | — | — | — | 59,3 | 7,00 | 16,9 |
| | | 11,46 | 49,2 | 8,45 | 14,8 | — | — | — |
| | | 12,02 | — | — | — | 52,8 | 7,88 | 14,1 |
| | | 12,46 | 42,2 | 9,83 | 13,65 | 46,8 | 8,87 | 13,6 |
| | | 13,20 | 38,1 | 10,90 | 12,9 | — | — | — |
| | | 13,58 | 33,5 | 12,40 | 12,5 | — | — | — |
| | | 13,83 | 29,8 | 13,92 | 13,3 | — | — | — |
| | | 14,07 | 26,9 | 15,45 | 12,1 | — | — | — |
| | | 14,21 | 24,4 | 17,00 | 11,9 | — | — | — |
| | | 14,37 | — | — | — | 41,4 | 10,05 | 11,80 |
| | | 14,40 | 22,5 | 18,45 | 11,8 | — | — | — |
| | | 14,46 | 20,7 | 20,06 | 11,76 | — | — | — |
| | | 14,50 | 17,8 | 23,3 | 11,70 | — | — | — |
| | | 14,51 | 16,6 | 25,0 | 11,69 | — | — | — |
| | | 14,56 | 15,7 | 26,5 | 11,68 | — | — | — |
| | | 14,99 | — | — | — | 36,9 | 11,26 | 11,3 |
| | | 15,30 | — | — | — | 32,9 | 12,61 | 11,1 |
| | | 15,55 | — | — | — | 29,7 | 13,96 | 10,9 |

Der Chromatzusatz ist bei diesen Versuchsbedingungen bei den unteren Chlorkonzentrationen ohne nennenswerte Wirkung und macht sich erst bei höheren Gehalten an aktivem Chlor bemerkbar.

Fig. 248.

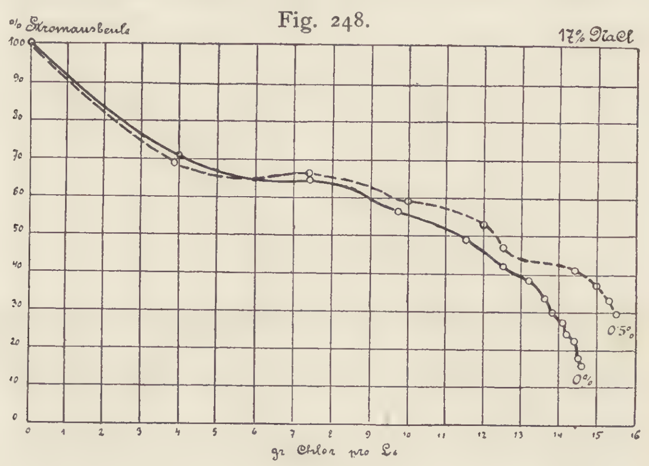



Tabelle LVI.

| % Na Cl | Volt pro Zelle | g Chlor pro l | Ohne $K_2CrO_4$ | | | 0,1 % $K_2CrO_4$ | | | 1 % $K_2CrO_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl |
| 24,5 | 5,5 | 2,31 | — | — | — | — | — | — | 73,1 | 5,69 | 106,1 |
| | | 2,73 | 85,7 | 4,85 | 90,0 | — | — | — | — | — | — |
| | | 4,73 | — | — | — | — | — | — | 71,9 | 5,77 | 51,8 |
| | | 5,24 | 82,3 | 5,05 | 46,8 | — | — | — | — | — | — |
| | | 6,58 | — | — | — | 75,0 | 5,54 | 37,3 | — | — | — |
| | | 7,67 | 80,4 | 5,17 | 32,0 | — | — | — | — | — | — |
| | | 8,44 | — | — | — | 72,3 | 5,74 | 29,0 | — | — | — |
| | | 9,47 | 75,0 | 5,54 | 25,9 | — | — | — | — | — | — |
| | | 10,09 | — | — | — | 69,5 | 5,98 | 24,3 | — | — | — |
| | | 10,98 | 70,0 | 5,93 | 22,3 | — | — | — | — | — | — |
| | | 11,45 | — | — | — | 65,9 | 6,30 | 21,4 | — | — | — |
| | | 12,24 | 65,1 | 6,38 | 20,0 | — | — | — | — | — | — |
| | | 13,25 | 60,4 | 6,88 | 18,5 | — | — | — | 50,9 | 8,15 | 18,5 |
| | | 13,77 | — | — | — | 59,8 | 6,95 | 17,8 | — | — | — |
| | | 13,87 | — | — | — | — | — | — | 47,2 | 8,79 | 17,7 |
| | | 14,07 | 56,2 | 7,39 | 17,4 | — | — | — | — | — | — |
| | | 14,38 | — | — | — | — | — | — | 43,9 | 9,45 | 17,0 |
| | | 14,50 | — | — | — | 56,1 | 7,40 | 16,9 | — | — | — |
| | | 14,76 | 52,5 | 7,92 | 16.6 | — | — | — | — | — | — |
| | | 14,85 | — | — | — | — | — | — | 41,2 | 10,07 | 16,5 |
| | | 15,15 | — | — | — | 52,7 | 7,87 | 16,2 | — | — | — |
| | | 15.30 | 49,0 | 8,48 | 16,0 | — | — | — | 33,8 | 12,28 | 16,0 |
| | | 15,48 | — | — | — | — | — | — | 33,6 | 12,35 | 15,8 |
| | | 15,73 | 45,9 | 9,05 | 15,6 | 49,7 | 8,35 | 15,6 | — | — | — |
| | | 15,79 | — | — | — | — | — | — | 29,8 | 13.93 | 15,5 |
| | | 16,04 | — | — | — | — | — | — | 26,8 | 15,49 | 15,3 |
| | | 16,09 | 43,6 | 9,52 | 15,2 | — | — | — | — | — | — |
| | | 16,15 | — | — | — | 46,3 | 8,96 | 15,2 | — | — | — |
| | | 16,31 | 40,4 | 10,29 | 15,0 | — | — | — | — | — | — |
| | | 16,50 | — | — | — | 43,7 | 9,50 | 14,9 | — | — | — |
| | | 17,04 | — | — | — | 38,8 | 10,70 | 14,4 | — | — | — |

Die Tabelle und die Ausbeutekurven zeigen, dass bei konzentrierten Chloridlösungen der Chromatzusatz bezüglich der Hypochloritbildung praktisch ohne Vorteil ist. Der direkt schädliche Einfluss zu hoher Chromatzusätze ist wieder ersichtlich.

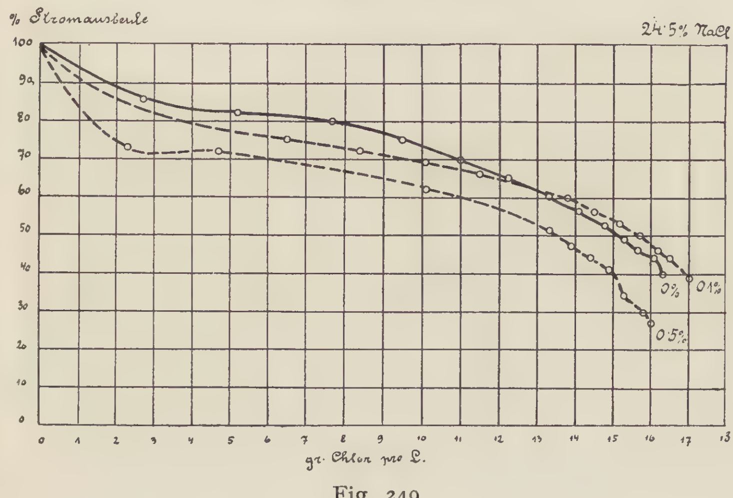



Fig. 249.

d) Kellners bipolarer Apparat mit Bodenelektroden.

d) mit Kellners bipolarer Bodenelektrode.

Siehe Seite 200.

Elektrodenmaterial: Platiniridium. Nebenschlüsse sehr gering.

Tabelle LVII.

| % Na Cl | Volt pro Zelle | g akt. Cl. pro l | Ohne Chromat | | | Mit 0,5% Chromat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kg Cl | kg Salz pro 1 kg Cl | Strom-ausbeute % | Kwh pro 1 kgChlor | kg Salz pro 1 kg Cl |
| 10 | 5,0 | 3,41 | 81,7 | 4,62 | 29,3 | — | — | — |
| | | 3,47 | — | — | — | 85,6 | 4,41 | 28,8 |
| | | 5,68 | 78,3 | 4,83 | 17,6 | — | — | — |
| | | 6,06 | — | — | — | 80,5 | 4,68 | 16,5 |
| | | 7,80 | 75,6 | 5,00 | 12,81 | — | — | — |
| | | 8,37 | — | — | — | 76,2 | 4,96 | 11,94 |
| | | 9,78 | 73,5 | 5,13 | 10,22 | — | — | — |
| | | 10,57 | — | — | — | 73,2 | 5,16 | 9,47 |
| | | 11,57 | 71,4 | 5,29 | 8,64 | — | — | — |
| | | 13,23 | 68,7 | 5,49 | 7,56 | — | — | — |
| | | 15,39 | — | — | — | 62,7 | 6,03 | 6,49 |
| | | 16,55 | — | — | — | 59,3 | 6,38 | 6,05 |
| | | 17,29 | — | — | — | 55,0 | 6,87 | 5,78 |
| | | 17,39 | 60,8 | 6,21 | 5,75 | — | — | — |
| | | 18,51 | 58,2 | 6,49 | 5,40 | — | — | — |
| | | 19,00 | — | — | — | 49,2 | 7,68 | 5,27 |
| | | 19,45 | 55,4 | 6,82 | 5,15 | — | — | — |

Aus vorstehender Tabelle und den Kurven in Fig. 250 geht hervor, dass trotzdem bei dieser Versuchsreihe mit relativ niederer Salzkonzentration gearbeitet wurde und der Chromatzusatz nieder gehalten wurde, das Resultat praktisch gleich Null war.

Die vorliegend angeführten, mit technischen Apparaten verschiedensten Prinzips durchgeführten Versuche dürften vom technischen Standpunkte wohl den Schluss zulassen, dass der Chromatzusatz nur bei jenen Apparatenformen zur Geltung gelangt, bei welchen senkrecht angeordnete Elektroden verwendet werden, der Elektrolyt also längs der Elektrodenfläche zirkuliert und dadurch längere Zeit der reduzierenden Wirkung des Kathodenwasserstoffs ausgesetzt ist.

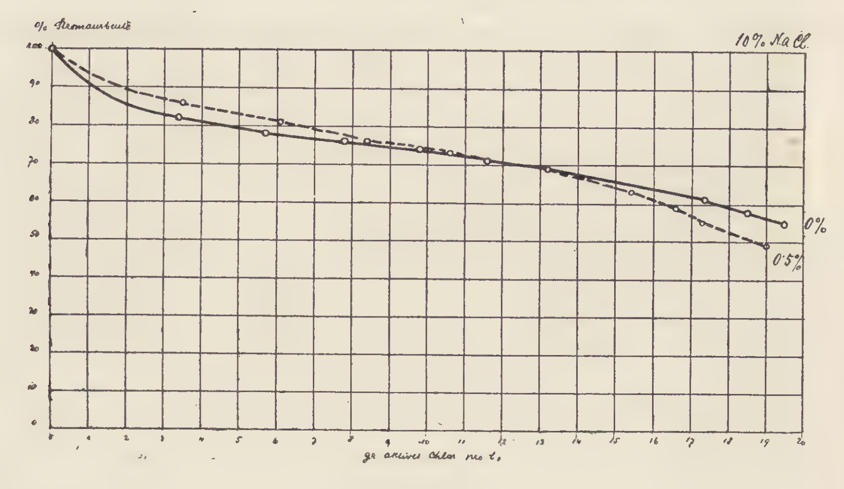



Fig. 250.

Von diesen Apparaten zeigen wieder diejenigen mit Platin- resp. Platiniridiumelektroden relativ bessere Resultate als diejenigen mit Kohlenelektroden, so dass wohl eine, wenn auch geringe chemische Einwirkung derselben auf das Chromat anzunehmen ist.

Bezüglich der Bleiche selbst schadet der Chromatzusatz in keiner Weise, da sich derselbe nach der Bleiche vollständig aus dem Bleichgute auswaschen lässt. Nach den Untersuchungen, die Engelhardt nach dieser Richtung durchführen liess, konnte z. B. bei einem mit Kellners Drahtelektrolyseur unter Chromatzusatz gebleichtem Baumwollgewebe, welches normal ausgewaschen worden war, in der 0,06 Prozent betragenden Asche keine Spur Chrom nachgewiesen werden.

In jüngster Zeit erhielt die Elektrizitäts-A.-G. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg das D. R. P. 141 372 vom 14. März 1902 auf ein „Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen“ mit nachstehendem Patentanspruch:

Verfahren Schuckert. D. R. P. 141372 (1902).

„Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse der entsprechenden Chloridlösungen bei gleichzeitiger Gegenwart von Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringer Mengen Harzen oder Harzlösungen ausgeführt wird, zum Zwecke hochkonzentrierte Chlorsauerstofflösungen zu erzielen.“

Patentanspruch.

In der Beschreibung[1]) gibt die erwähnte Firma an, dass sie die in dem Patentanspruche erwähnten Zusätze behufs Verminderung der Reduktion durch den kathodischen Wasserstoff anwendet. Es wird ferner angegeben, dass man durch Zusatz von Kalkverbindungen allein und Einhaltung einer Temperaturgrenze von 30° C. nur Chlorkonzentrationen von 15 g aktivem Chlor pro l erhalte.

Beschreibung.

Durch Zusatz von Harzlösungen soll man 10prozentige Salzlösungen leicht bis zu einem Chlorgehalt von 33,5 g aktivem Chlor pro l treiben können.

Als Beispiel gibt die Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. nachstehenden Versuch an:

Elektrolyt: 14 l 10prozentige Salzlösung mit 40 g Chlorcalcium, 30 g Kalk und 50 ccm einer durch Auflösen von Kolophonium in Soda hergestellten konzentrierten Harzlösung.

Stromstärke: 125 Ampère.

Tabelle LVIII.

| Stunden | g aktives Chlor pro l | Stromausbeute % | $Kw^h$ pro 1 kg aktives Chlor | kg Salz pro 1 kg aktives Cl. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 9,0 | 76,2 | Nicht berechenbar, da die Betriebsspannung nicht angegeben ist | 11,1 |
| 2 | 17,0 | 71,9 | | 5,9 |
| 3 | 23,0 | 64,9 | | 4,4 |
| 4 | 28,0 | 59,2 | | 3,6 |
| 6 | 33,5 | 47,2 | | 3,0 |

Die Wirkung soll darauf beruhen, dass durch sekundäre Reaktion des an der Kathode entstehenden Erdalkalihydroxydes auf die in

1) Siehe auch: Die chemische Industrie XXVI. Nr. 10. S. 237. Chem. Ztg. 1903. Nr. 36. S. 437. Chem. Centr.-Bl. 1903. I. S. 1162. Ferner französisches Patent 326598 vom 22. November 1902.

geringem Grade lösliche Harzverbindung an der Kathode ein festhaftender Überzug eines harzsauren Erdalkalis gebildet wird.

Wie die Erfinder selbst zugeben, ist der Zusatz von Erdalkaliverbindungen bei der Herstellung von Chlorsauerstoffsalzen nichts Neues und finden wir tatsächlich den Zusatz von Calciumoxyd in Kellnerschen, den von Chlorcalcium in Landoltschen Chloratpatenten sowie in Müllerschen Arbeiten.

Ausübung.

Mit Rücksicht auf diese bekannten Tatsachen lag der Gedanke eines vergleichenden Versuches nahe und liess Engelhardt denselben unter Anwendung des auf Seite 105 beschriebenen monopolaren Drahtelektrolyseurs nach Kellner durchführen. Diese Apparatenform wurde deshalb gewählt, weil sie den Einfluss der Nebenschlüsse ausschliesst und andrerseits den Schuckertschen Konstruktionen, welche zum grossen Teil auch auf monopolarer Schaltung beruhen, näher kommt.

Es wurden die in nachstehender Tabelle angeführten Zahlen erhalten:

Tabelle LIX.

| Elektrolyt | g aktives Cl. pro l | Stromausbeute % |
|---|---|---|
| 10% Kochsalz ohne jeden Zusatz | 16,3 | 56,2 |
| | 19,85 | 28,7 |
| 10% Kochsalz mit Calciumoxyd und Chlorcalcium in den Verhältnissen der Patentbeschreibung, aber ohne Harzlösung | 11,47 | 84,6 |
| | 18,38 | 70,2 |
| | 22,40 | 57,7 |
| | 25,60 | 42,1 |
| 10% Kochsalz wie oben mit Calciumoxyd und Chlorcalcium, jedoch mit Zusatz von Harzlösung | 12,1 | 75,4 |
| | 23,2 | 51,9 |
| | 27,3 | 40,5 |

Stellt man die in Tabelle LVIII enthaltenen Angaben aus der Patentbeschreibung und die in Tabelle LIX angeführten, von Engel-

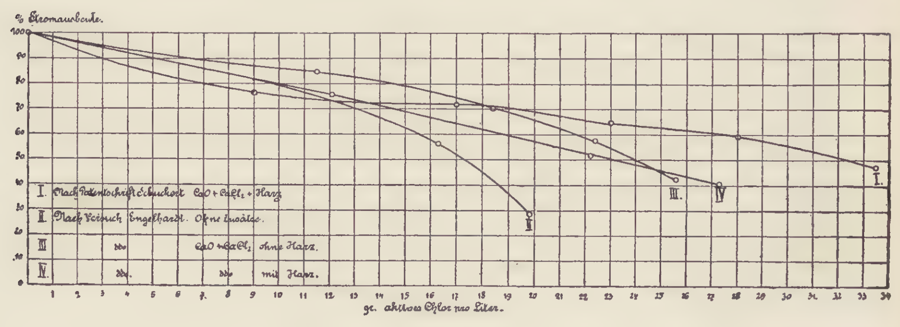



Fig. 251.

hardt erhaltenen Zahlen in Fig. 251 als Kurven für die Stromausbeute zusammen, so ersieht man aus denselben, dass bei den höheren Konzentrationen selbst bei Zusatz der Harzlösung die in der Patentschrift enthaltenen Stromausbeuten nicht erreicht wurden. Wenn dieser Umstand möglicherweise auch auf Unterschiede in der Apparatur zurückführbar wäre, so zeigt doch der Versuch in einwandfreier Weise, dass der Zusatz der Harzlösung keine Verbesserung der durch die Kalkverbindungen allein erzielbaren Resultate zur Folge hat. Die Ausscheidung von Kalkkrusten an den Kathoden war ziemlich störend und erforderte öfter Polwechsel.

Verfahren Atkins. D. R. P. 139833 (1901).

Endlich sei an dieser Stelle noch auf das D. R. P. 139833 Atkins vom 10. April 1901 auf ein „Verfahren der Bleichung mit Chlor“ verwiesen, nach welchem elektrolytisch zersetzte Chloridlösungen, bei welchen aber in erster Linie auf Chlorat gearbeitet wurde, in Gegenwart des zu bleichenden Materials rein chemisch durch Ansäuern zerlegt werden und das dabei allmählich frei werdende Chlor zur Bleiche dient. Da dieses Verfahren eigentlich schon ausserhalb des behandelten Gebietes liegt, sei nur auf die Literatur verwiesen.[1])

### c) Temperaturdifferenzen.

Die Kühlung des Elektrolyten, sei es direkt im Apparate selbst oder ausserhalb desselben, während der Zirkulation, welche Kühlung ja bekanntlich dazu dient, die Chloratbildung möglichst in den Hintergrund zu drängen, wurde ebenfalls einzelnen Erfindern patentrechtlich geschützt.

Wenn wir von den im Jahre 1890 in Deutschland und England erteilten Patenten Nahnsens absehen,[2]) welche mehr allgemein gehalten sind, so wären mit Rücksicht auf den in vorliegender Veröffentlichung behandelten Gegenstand noch nachstehende Vorschläge und Patente zu erwähnen:

Verfahren Gautier. Engl. Pat. 10 032 (1894).

Gautiers englisches Patent Nr. 10032[3]) vom 23. Mai 1894 auf „Verbesserungen in der Elektrolyse und den zugehörigen Apparaten“ enthält nachstehende Patentansprüche.

Patentanspruch.

„1. Bei elektrolytischen Apparaten Kühlen der positiven und negativen Elektroden auf den erforderlichen Grad.

---

1) Die chemische Industrie XXVI (1903) S. 166. Chem. Centr. Bl. 1903. I. S. 794.

2) Nernst-Borchers: Jahrbuch für Elektrochemie II. 1896. S. 243.

3) ibidem. Ferner Fischer: Jahresbericht 1895. S. 366.

2. Ein Apparat zur Elektrolyse, bestehend aus einem Gefässe mit Ein- und Austrittsöffnung für die Kühlflüssigkeit und in welchem eine positive Elektrode, längs welcher der Elektrolyt fliesst und eine in diesem Elektrolyten rotierende, mit Ein- und Austritt für Kühlwasser versehene negative Elektrode angebracht ist.

3. Die in den Zeichnungen dargestellte Konstruktion der Apparate."

Beschreibung.

Gautier kühlt beide Elektroden, entweder direkt oder indirekt.

Fig. 252. Fig. 253.

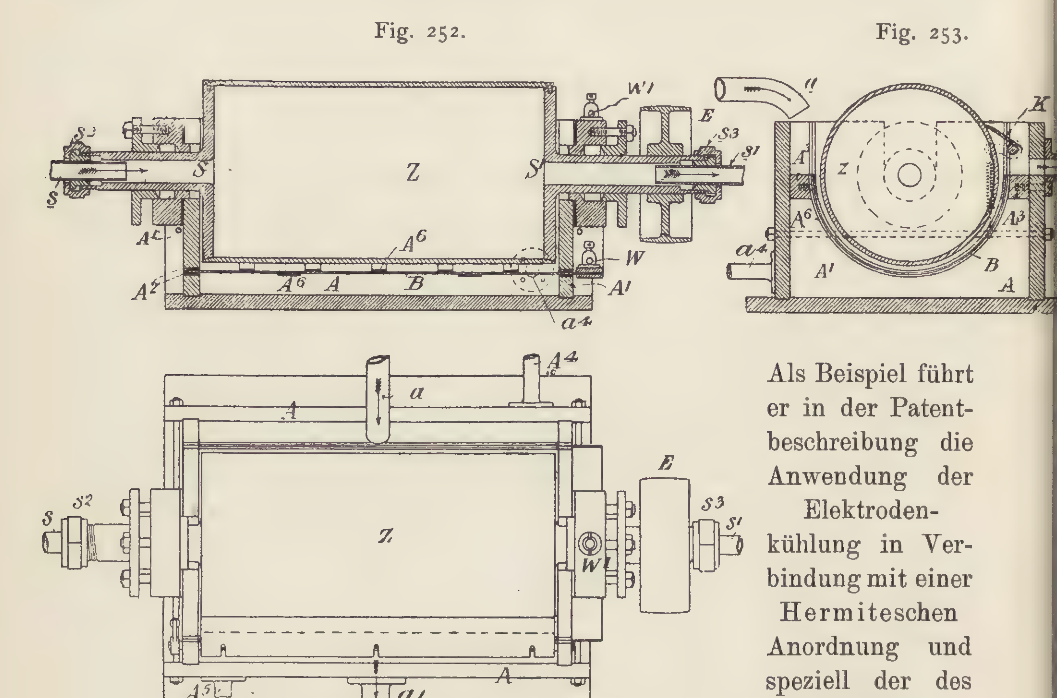



Fig. 254.

Als Beispiel führt er in der Patentbeschreibung die Anwendung der Elektrodenkühlung in Verbindung mit einer Hermiteschen Anordnung und speziell der des englischen Patents Nr. 1993 ex 1887 an.

In den Figuren 252 bis 255 ist diese Anordnung dargestellt.

In den Figuren 252 bis 254 ist der Apparat in ein Gefäss $A$, welches vorzugsweise aus isolierendem Material hergestellt wird, eingebaut. Die Stirnseiten des Gefässes werden zweckmässig aus zwei Stücken hergestellt, so dass die dadurch entstehende Fuge die halbzylindrische, mit Gummistreifen $A^2$ abgedichtete Elektrode $B$ aufnehmen kann. Durch Querbänder $A^6$ und Längsbänder $A^3$ wird die Elektrode versteift und gehalten. Dies ist besonders dann erforderlich, wenn die Elektrode aus ökonomischen Gründen aus dünner Platinfolie hergestellt wird. Die Elektrode $B$ steht an einer Stirnseite des

Kastens vor, um den Kontakt $W$ anschliessen zu können. $A^4$ und $A^5$ sind die Zu- und Abflussrohre für das Kühlwasser.

Konzentrisch zur Anode $B$ ist die Kathode $Z$ montiert, welche um die hohle Achse $SS^1$ rotiert. Die Lager tragen den zweiten Stromanschluss $W^1$. $E$ ist die Antriebsscheibe. Durch die hohle Elektrode $Z$ fliesst ebenfalls Kühlwasser. Der Elektrolyt tritt durch das Rohr $a$ ein und verlässt, nachdem er den Raum zwischen den beiden konzentrischen Elektroden durchflossen hat, bei $a^1$ den Apparat. $K$ sind die Schaber der Hermiteschen Anordnung.

In Fig. 255 ist der Apparat in geneigter Lage dargestellt, um die Ablagerung von Niederschlägen zwischen den beiden Elektroden zu verhindern. Die Zeichnung ist ohne weitere Erklärung verständlich.

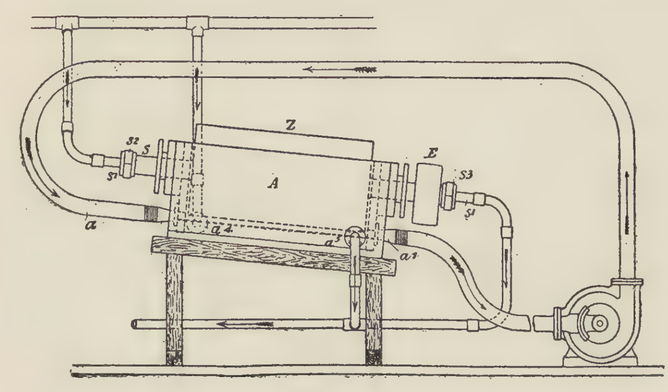



Fig. 255.

Ausübung.

Der Apparat hat, soweit dem Verfasser bekannt ist, keine praktische Anwendung gefunden, da die einfache Kühlung der Elektroden die Hauptmängel der Hermiteschen Konstruktion nicht behebt.

Verfahren Blackmann. D. R. P. 90678 (1895).

Abwechselnde Kühlung und Erwärmung des Elektrolyten liegt dem D. R. P. Blackmanns Nr. 90678 vom 18. Juni 1895 zugrunde.[1]

Beschreibung.

Das Verfahren von Blackmann beruht auf der Annahme, dass eine durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung gewonnene Hypo-

---

1) Die analogen Auslandspatente sind: U. S. A. P. 541147 vom 18. Juni 1895, Englisches Patent 11016 ex 1895, Französisches Patent 248209. Siehe ferner: Silbermann: Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. S. 91. Z. f. El. Ch. 1895—1896. S. 379. El. Chem. Zschft. 1897—1898. S. 40. L'Électrochimie 1897. S. 132. Fischer: Jahresbericht 1897. S. 415. Jacobsen: Repertorium 1897. I. S. 235. Chem. Ztg. 1897. Nr. 26. S. 248. Auszüge aus den Patentschriften. Berlin 1896. S. 168.

chloritlauge beim Erwärmen auf etwa 54 bis 72° etwa zehnmal so schnell als in der Kälte bleichend wirkt und dass, obgleich hierbei eine teilweise Umwandlung von Hypochlorit in nichtbleichendes Chlorat stattfindet, der hierdurch entstehende Verlust durch die grössere Schnelligkeit der Bleiche ausgeglichen werden soll. Blackmann erhitzt demgemäss die Lösung nach dem Verlassen des Zersetzungsapparates mit dem zu bleichenden Material, z. B. Papierstoff, auf eine Temperatur von 54 bis 72°.

Um nun die ausgebrauchte Bleichflüssigkeit, welche noch über 90 Prozent vom ursprünglichen Kochsalzgehalt aufweist, wieder zu verwerten, führt man sie in den Zersetzer zurück, muss sie aber, da die Wirkung der Elektrolyse durch Erhitzen beeinträchtigt wird, vorher abkühlen. Es folgt daher abwechselnd die Bleiche bei hoher, die Elektrolyse bei niederer Temperatur.

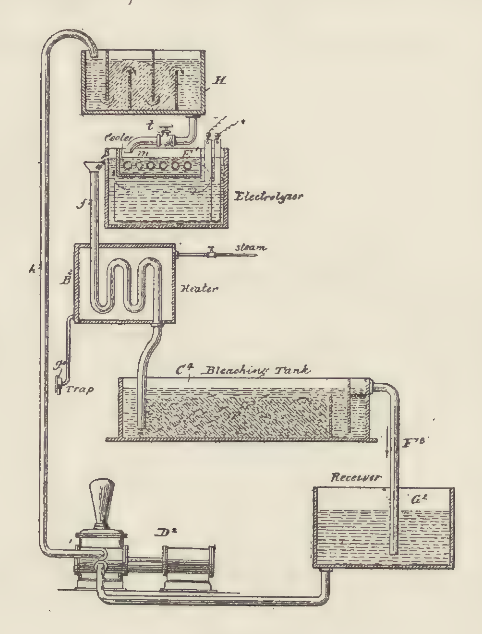


Fig. 256.

Die Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens ist schematisch in Fig. 256 dargestellt. Dieselbe besteht aus einem beliebigen Elektrolyseur $E^1$, welcher zweckmässigerweise selbst mit Kühlrohren $m$ zur Ableitung der Stromwärme versehen wird, einem Erhitzer $B^2$ mit Dampfheizung, einem Bleichbehälter, z. B. dem als Holländer bekannten Apparate der Papierfabrikation $C^4$, einer Pumpe $D^1$ und einem Absatzgefässe $H$ für Schlamm usw.

Ausübung. Das Verfahren hat allem Anscheine nach keine Anwendung gefunden. Wenn auch die Tatsache, dass warme Hypochloritlösungen rascher bleichend wirken, richtig ist, so ist doch andererseits der dadurch bewirkte Rückgang an aktivem Chlor sehr beträchtlich, ganz abgesehen davon, dass, wie schon mehrfach erwähnt, die wiederholte Anwendung der gleichen Salzlösung aus ökonomischen Gründen allseits wieder fallen gelassen wurde.

Die Abkühlung des Elektrolyten zum Zwecke der Verminderung der Chloratbildung behandeln auch eine Reihe von Auslandspatenten Kellners.[1])

Verfahren Kellner. Öst. Priv. 45/4436 (1895).

Der Patentanspruch des österreichischen Privilegiums auf ein „Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleichflüssigkeit mit hohem Gehalt an aktivem Chlor" lautet:

Patentanspruch.

„1. Ein Verfahren zur Darstellung von hochkonzentrierter Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt derart rasch durch die Spaltungszelle geleitet wird, dass

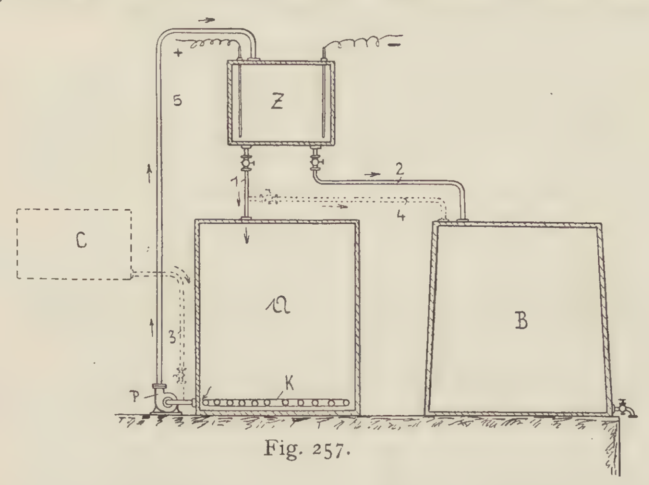



Fig. 257.

er sich nur in geringem Grade mit aktiven Chlorverbindungen anreichert, dass er dann gekühlt und abermals durch die Spaltungszelle geführt wird und in dieser Weise die teilweise Elektrolyse und Kühlung so lange abwechselnd fortgesetzt werden, bis der gewünschte Gehalt an aktivem Chlor erreicht ist.

2. Eine Abänderung des unter 1 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, dass dem zwischen Kühlvorrichtung und Spaltungszelle kreisenden Elektrolyten frischer Elektrolyt in dem Maasse zugeführt wird, als der Spaltungszelle hochprozentige Bleichflüssigkeit entnommen werden kann."

Eine Anordnung nach diesem Verfahren zeigt Fig. 257.

Beschreibung.

1) Österreich 45/4436 vom 22. November 1895, Ungarn 4726 vom 3. Dezember 1895, Schweiz 11166 vom 19. September 1895, Frankreich 250390 vom 19. September 1895, Belgien 117486 vom 19. September 1895, Italien 40/39814 vom 30. September 1895, England 17525 vom 19. September 1895, Schweden 6760 vom 19. September 1895, Norwegen 4517 vom 19. September 1895, Russland 375 vom 10./22. Oktober 1897.

*A* ist das Reservoir, welches die Kochsalzlösung enthält. Durch die Pumpe *P* und das Rohr *5* wird die Lösung in konstantem Strom durch die Zersetzungszelle *Z* geleitet, hierbei teilweise an aktivem Chlor angereichert und fliesst durch das Rohr *1* wieder nach *A* zurück. In dem Reservoir *A* befindet sich eine Kühlvorrichtung *K* von beliebiger Einrichtung. Dieser Kreislauf des Elektrolyten wird so lange fortgesetzt, bis die Lösung den gewünschten Gehalt an aktivem Chlor zeigt, worauf Rohr *1* abgesperrt und der Inhalt von *A* durch die Zelle *Z* und Rohr *2* nach dem Behälter *B* gefördert wird, um wie Chlorkalklösung verwendet zu werden.

Selbstverständlich kann der Lauf des Apparates auch zu einem kontinuierlichen gemacht werden, wenn aus dem in gestrichelten Linien angedeuteten Behälter *C* fortwährend reiner Elektrolyt durch Rohr *3* in die Saugleitung der Pumpe mit einströmt und aus Rohr *4* eine entsprechende Menge starker Lösung nach dem Vorratsbehälter *B* abfliesst.

Ausübung.

Diese Anordnung wird im Prinzipe heute noch bei sämtlichen Kellnerschen Bleichanlagen angewendet und sei in dieser Beziehung auf das auf Seite 163 über die Kellnerschen Elektrolyseure mit Drahtelektroden Gesagte verwiesen.

In jüngster Zeit hat Clark zwei amerikanische Patente erhalten, welchen ebenfalls die Kühlung des Elektrolyten zur Grundlage dient.

Verfahren Clark. U.S.A.P. 706529 (1902).

In seinem U. S. A. P. Nr. 706529 vom 12. August 1902[1]) erstrebt Clark durch seine Anordnung einen allseitig geschlossenen Apparat für elektrolytische Zwecke und speziell für die Darstellung von Bleichlaugen, bei welchem Apparate die Elektroden und deren Verbindungen auf niederer Temperatur erhalten werden sollen, um einerseits den Widerstand der Elektroden zu vermindern und andererseits die Lebensdauer derselben zu erhöhen.

Beschreibung.

Diesen Zweck will Clark durch den in den Fig. 258 und 259 dargestellten Apparat erreichen, von welchen Fig. 258 einen senkrechten Schnitt, Fig. 259 eine Draufsicht der einen Stirnwand bei abgenommenem Deckel vorstellt.

Der Apparat besteht aus einem inneren Zylinder *1* aus Kupfer oder Eisen und einem äusseren Zylinder *2* aus den gleichen Materialien, so dass zwischen beiden Zylindern ein ringförmiger Zwischenraum *3* entsteht. Der Zylinder *1* wird an den Stirnseiten mit den gusseisernen Röhrenplatten *4—5* und den damit in einem Stück ge-

1) Z. f. E. Ch. IX. S. 153.

gossenen, nach aussen übergreifenden Ringen *6—7* geschlossen. Der Zylinder *2* ist durch Winkelringe *8—9* versteift. Der Zwischenraum *3* steht mit den Stirnkammern *10—11* durch Öffnungen *12—13* in Verbindung, so dass die in die Kammer *10* durch das Zuflussrohr *14* eintretende Flüssigkeit nach Durchgang durch den Raum *3* in die Kammer *11* übertreten und bei dem Rohr *15* ausfliessen kann. Die Ablauföffnungen *16—17* sind durch Pfropfen *18—19* verschlossen, welche selbstredend auch durch Hähne oder Ventile ersetzt werden können. Die Stirnkammern *10—11* sind durch abnehmbare Deckel *20—21* verschlossen. Die Kammern *10—11* sind durch zahlreiche

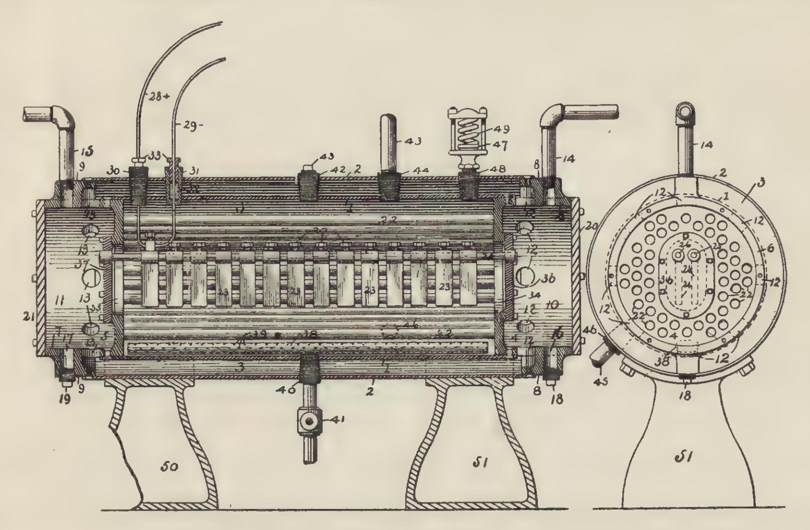



Fig. 259. Fig. 258.

Kupferrohre *22* verbunden, welche in die Röhrenplatten *4—5* mittels Stopfbüchsen eingesetzt sind. Diese Rohre dienen ebenfalls zur Kühlung des Elektrolyten. *23* bezeichnet die Platinanoden, *24* die Zinkkathoden, *25—26* die Kontaktstangen, *27* die Kontaktschrauben. *28—29* sind die Zuleitungsdrähte, welche isoliert mittels der Stopfbüchsen *30—31* durch die beiden Zylinder *1—2* hindurchgehen. Die zentralen Öffnungen *34—35* in den Röhrenplatten *4—5* sind durch die Deckel *36—37* verschlossen, welche die Kontaktstangen *25—26* und die daran gehängten Elektroden tragen. Diese abnehmbaren Deckel ermöglichen einerseits die Einführung und Erneuerung der Kontaktstäbe und deren Befestigung, andererseits die Einführung des mit den Bohrungen *39* versehenen Ablaufrohres *38*. Dasselbe mündet in einen zentralen Abfluss *41* und ist durch die Packung *40* flüssigkeitsdicht durch die beiden Zylindermantel geführt. Das mit

dem Stopfen *43* verschlossene und ebenfalls in die beiden Zylinderwände dicht eingesetzte Rohr *42* dient nur für Reinigungszwecke.

Die zu zersetzende Lösung tritt bei *43* und durch die Dichtung *44* in den inneren Zylinder *1* ein, *45—46* ist der Austritt für den Elektrolyten während des Betriebes. *47—49* bezeichnet ein Sicherheitsventil, *50—51* die Träger für den Apparat.

Verfahren Clark. U.S.A.P. 708796 (1902.)

Das etwas später genommene Patent Clarks auf einen „Bleichapparat", U.S.A.P. Nr. 708796 vom 9. September 1902, zeigt, wie aus den Fig. 260 und 261 ersichtlich, keine wesentlichen Abweichungen von der eben beschriebenen Anordnung.

Fig. 261.

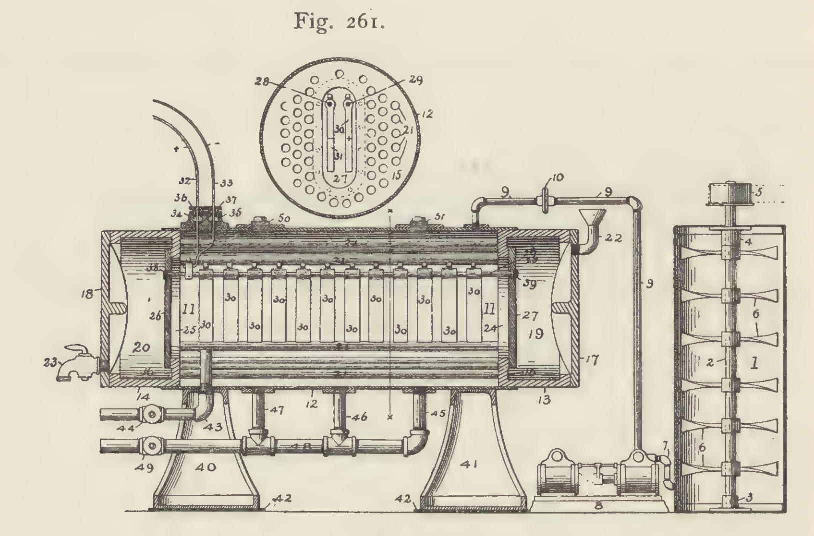


Fig. 260.

Beschreibung.

Die wesentlichste Abweichung besteht darin, dass der äussere Zylinder weggelassen ist und die Kühlung nur durch die Rohre im Elektrolysierraum selbst erfolgen soll. Im übrigen bezeichnen die Ziffern in den beiden Figuren nachstehende Teile des Apparates:

*1* Zylindrisches Gefäss zum Mischen der Salzlösung,
*2* Vertikale Welle des Rührers,
*3—4* Lager für den Rührer,
*5* Riemenscheibe zum Antriebe des Rührers,
*6* Mischschaufeln,
*7* Verbindungsrohr vom Mischer zur Pumpe,
*8* Pumpe,
*9* Verbindungsrohr von der Pumpe zum Zersetzer,
*10* Isolierender Flansch in dieser Zuleitung,

*11* Zylindrisches Elektrolysiergefäss,
*12* Mantel des Zersetzungsgefässes,
*13—14* Zylindrische Verschlussstücke für den Zersetzer,
*15—16* Röhrenplatten,
*17—18* Äussere Verschlussdeckel für die Endkammern,
*19—20* Dadurch entstehende Endkammern,
*21* Kühlrohre,
*22* Füllöffnung,
*23* Ablasshahn,
*24—25* Öffnungen in den Röhrenplatten,
*26—27* Verschlussdeckel für diese Öffnungen,
*28—29* Kontaktstangen,
*30* Platinanoden,
*31* Zinkkathoden,
*32—33* Zuleitungen zur Stromquelle,
*34—35* Dichtungen für die Zuleitungen,
*36—37* Druckschrauben für die Packung,
*38—39* Stopfbüchsen für die Kontaktstangen,
*40—41* Träger für den Zersetzer,
*42* Isolierplatten unter den Trägern,
*43* Abzugsrohr für den Elektrolyten,
*44* Ventil zur Regulierung des Abflusses,
*45–46–47* Rohre zum Abführen von Schlamm,
*48* Sammler für die Schlammleitung,
*49* Ventil in der Schlammleitung,
*50—51* Reinigungsöffnungen für den Zylinder.

Patentansprüche.

Die Ansprüche der oben angegebenen Patente können, wie schon aus der Beschreibung hervorgeht, nichts prinzipiell Neues schützen, sondern erstrecken sich nur auf die wiedergegebenen rein mechanischen Details. Es kann daher von einer genauen Wiedergabe der Patentansprüche abgesehen werden.

Ausübung.

Wenn auch Clark behauptet, dass die beschriebenen Apparate in erster Linie für die Darstellung von Bleichlaugen dienen sollen, so muss man doch auf das entschiedenste bestreiten, dass sie für solche Zwecke mit Vorteil verwendet werden können.

Abgesehen von der monopolaren Schaltung und den Mängeln des von Hermite übernommenen Kathodenmaterials, denke man sich nur aus, in welchem Zustande in kürzester Zeit sowohl die Kontakte, wie der Metallzylinder, welcher den Elektrolyten enthält, sein werden. Durch die kathodische Wasserstoffentwicklung werden fortwährend aktives Chlor enthaltende Teile des Elektrolyten in die Höhe ge-

rissen, beschlagen Kontakte und Zylindermantel. Den kupfernen (!) Kühlrohren wird in der Hypochloritlösung wohl auch keine lange Lebensdauer beschieden sein. An allen Ecken und Enden werden Kurzschlüsse, Nebenschlüsse und bipolare Schaltungen auftreten. Die beiden Patente enthalten mit einem Worte ganz unmögliche Vorschläge, deren Wiedergabe an dieser Stelle nur aus Gründen der Vollständigkeit gerechtfertigt erscheint.

Verfahren Schuckert. D. R. P. 141 724 (1902).

Ebenfalls aus allerletzter Zeit stammt ein Verfahren der Elektrizitäts-A.-G. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg, welches durch das D. R. P. Nr. 141 724 vom 14. März 1902 auf einen „aus Einzelzellen bestehenden, insbesondere zur Herstellung von Bleichlösungen dienenden elektrolytischen Apparat“ geschützt wurde.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„1. Aus Einzelzellen bestehender, insbesondere zur Herstellung von Bleichlösungen dienender elektrolytischer Apparat, welcher vom Elektrolyten im Schlangenweg durchströmt wird, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den einzelnen elektrolytischen Zellen oder zwischen Zellengruppen Zwischenzellen eingeschaltet sind, in welchen die den Apparat passierende Lösung nicht der Elektrolyse unterworfen, dagegen durch eingebaute Heiz- oder Kühlvorrichtungen erwärmt bezw. gekühlt wird.

2. Eine Ausführungsform des Apparates gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die unmittelbar den Zwischenzellen benachbarten Elektroden gleichen Potentials aus einem Stück bestehen.“

Beschreibung.

Der Zweck, der durch diesen Apparat (für die Herstellung von Bleichlaugen kommt ja nur die Kühlung in Frage) angestrebt wird, besteht darin, die wiederholte Zirkulation des Elektrolyten durch den Apparat und ein ausserhalb desselben gelegenes Kühlgefäss zu vermeiden und in einer Operation schon Bleichlösung von der gewünschten Stärke zu erhalten. Zu diesem Zwecke ist zwischen je zwei elektrolytischen Zellen eine Zwischenzelle eingeschaltet, in welcher die den Apparat durchströmende Lösung nicht der Elektrolyse unterworfen wird und in welche Kühlschlangen eingesetzt werden. Jede einzelne elektrolytische Zelle erhält nun eine beliebig gekühlte, in den vorhergehenden Zellen bereits an Hypochlorit angereicherte Lösung, welche noch weiter angereichert werden kann und den Apparat als fertige, konzentrierte Bleichlösung verlässt.

Der Apparat selbst kann verschiedene Ausführungsformen erhalten:

In Fig. 262 und 263 ist der allgemeine Typ dargestellt. Durch Einsetzen von Glas- oder Schieferplatten *s* sind Einzelzellen gebildet,

die zu elektrolysierende Lösung fliesst in die erste Zelle, tritt am Boden derselben in die zweite Zelle über, in welcher sie zwischen den Elektroden (in der Zeichnung sind Kohlenelektroden angenommen)

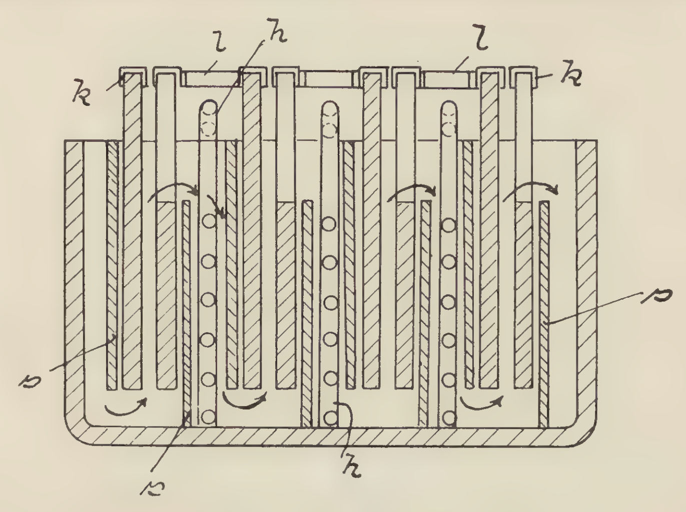


Fig. 262.

elektrolysiert wird und nach oben steigt; hierauf tritt die Lösung in die Kühlzelle, in welcher sich eine Kühlschlange *h* aus Blei oder Glas befindet, fliesst in derselben abwärts und gelangt gekühlt in die nächste elektrolytische Zelle, in welcher sie wieder der Elektrolyse unterworfen wird, dann neuerdings gekühlt wird u. s. f.

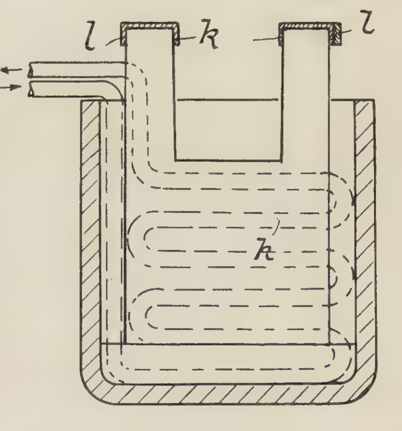


Fig. 263.

In der Zeichnung sind nur vier Elektrolyseurzellen dargestellt, je nach der verfügbaren Spannung erhält der Apparat 8 oder 12 solcher Zellen, deren Armatur hintereinander geschaltet ist. An den verkupferten Kopf *k* der Kohlenelektrode sind die Kupferschienen *l* zur Verbindung mit dem nächsten Element angeschraubt oder angelötet.

Fig. 264 zeigt, in welcher Weise Kohlenelektroden in Wannen eingesetzt werden können, ohne isolierendes Material als Scheidewand verwenden zu müssen. Die Kohlenplatten sind in diesem Falle

in Nuten eingesetzt und bilden als solche die elektrolytischen Kühlzellen; je eine positive Elektrode $p$ und eine negative $n$ ergeben

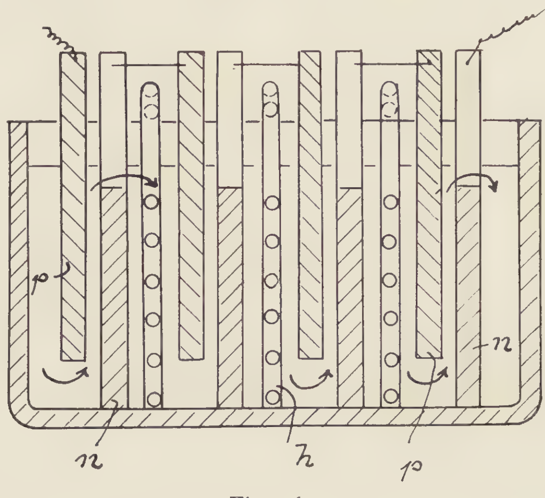



Fig. 264.

die elektrolytische Zelle und haben die für die Elektrolyse erforderliche Spannungsdifferenz, während die Elektroden gleichen Potentials die Kühlzellen bilden. In Fig. 264 sind die Verbindungen der ein-

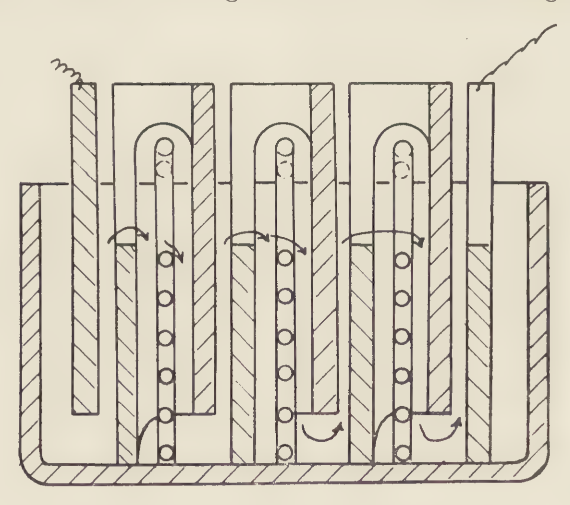


Fig. 265.

zelnen Zellen durch Metallleitungen gedacht, etwa durch angeschraubte oder angelötete Kupferschienen; dies ist von Vorteil, sobald die Anoden aus anderem Material als die beständigeren Kathoden bestehen.

In solchen Fällen, wo darauf keine Rücksicht zu nehmen ist, können die der Kühlzelle benachbarten Elektroden gleichen Potentials aus einem Stück bestehen, wodurch die lästigen Kontakte vermieden werden. Aus Kohle lassen sich Formen, wie in Fig. 265 angenommen, leicht aussägen.

Ausübung.

Nähere Daten sind dem Verfasser nicht bekannt geworden. Jedenfalls ist nach dem oben Gesagten anzunehmen, dass der Apparat nur für monopolare Schaltung der Elektroden gedacht ist.

## d) Mechanische Vorrichtungen.

(Mischung, Zirkulation, Druckdifferenzen.)

Die eingehende Beschreibung derartiger, in Verbindung mit elektrolytischen Bleichverfahren vorgeschlagener Anordnungen überschreitet wohl den Rahmen dieses Buches, da diese Anordnungen mit der elektrolytischen Apparatur selbst nur mehr in sehr losem, oft gar keinem Zusammenhange stehen.

Verfahren Clarke. U. S. A. P. 609 608 (1898).

Wenn ein Erfinder z. B. speziell für die Mischung von elektrolytisch dargestelltem Chlorgas und Ätznatronlösuug Anordnungen vorschlägt, so sind dieselben natürlich für die gleichen, auf rein chemischem Wege dargestellten Stoffe ebenso anwendbar. Es ist also wohl nicht erforderlich, auf derartige Vorschläge hier näher einzugehen. Als Beispiel einer solchen Apparatenanordnung sei auf das U. S. A. P. Clarkes Nr. 609608 vom 23. August 1898 verwiesen.

Verfahren Hermite, Paterson u. Cooper. Engl. Pat. 6162 (1892).

Wenn andererseits Hermite, Paterson und Cooper in ihrem englischen Patent Nr. 6162 vom 30. März 1892 (belgisches Patent Nr. 108529) auf „Verbesserungen im Bleichen von Textil- und Papierstoffen im Vakuum“ erklären, dass beim Bleichen mit einer elektrolysierten Lösung von Chlormagnesium oder von Chlornatrium und Chlormagnesium im Vakuum die gebleichten Stoffe weniger angegriffen werden als durch Chlorkalk,[1]) so ist dieser Vorteil nicht auf die Elektrolyse zurückzuführen, sondern auf die grössere Löslichkeit der Alkalihypochlorite, so dass keine Krustenbildung und ein leichteres Eindringen z. B. bei der Bleiche von Kopse erfolgt ein Vorteil, der natürlich auch bei Verwendung auf chemischem Wege hergestellter Hypochloritlösungen erzielt werden würde.

---

1) Chem. Centr.-Bl. 1893. II. S. 127. Journ. Soc. Chem. Ind. XII. April. S. 352. Jacobsen: Repertorium 1893. II. S. 138. Chem. Ztg. 1893. S. 1212. La lumière électrique 1893. II. S. 27.

### e) Diverse.

Zum Schlusse sei hier nur noch auf wenige Vorschläge hingewiesen, die sich in der bisher eingehaltenen Gruppeneinteilung nicht einreihen lassen und, ebenso wie die Verfahren des eben behandelten Abschnittes, mit dem Gegenstand dieser Veröffentlichung kaum mehr im Zusammenhange stehen.

Verfahren Hermite. Zusatz zum Franz. Pat. 164230 (1893).

So liess sich z. B. Hermite zu seinem französischen Hauptpatente Nr. 164230 vom 11. September 1884 und 28. Januar 1893 einen Zusatz schützen, wonach er die Anwendung seiner Bleichflüssigkeit auf zwei Operationen, eine Vorbleiche und die eigentliche Bleiche verteilt.

Verfahren Chassereau Franz. Pat. 287358 (1899).

Chassereau lässt sich durch das französische Patent Nr. 287358 vom 30. März 1899 einen ganzen Wust von Operationen, die die Ware alle der Reihe nach aushalten soll, schützen, und zwar: 1. Chemische Bäder: a) alkalische (Natron, Kali, Kalk usw.), b) oxydierende (Kaliumpermanganat), c) reduzierende (Natriumhyposulfit); 2. Elektrolyse bei Gegenwart des Bleichguts; 3. Oxydierende Wirkung des Ozons, welches natürlich wieder auf jede erdenkliche Weise dargestellt werden kann.

Verfahren Vogelsang. Engl. Pat. 4017 (1901).

Das engl. Patent Vogelsangs Nr. 4017 vom 25. Februar 1901 (das gleichlautende französische Patent Nr. 311580 vom 8. Juni 1901 ist auf den Namen Martin genommen) bezieht sich wohl zum Teil auf den auf S. 208 beschriebenen Vogelsangschen bipolaren Elektrolyseur, enthält aber zum weitaus grössten Teile Vorschriften für verschiedene Stadien der Behandlung vor der Bleiche, Vorrichtungen zum leichten Einhängen und Entfernen des Bleichgutes aus den Bleichgefässen, Angaben über die Konstruktion der Bleichgefässe selbst sowie der Trockenräume usw., also lauter Angaben, die ebenso auf Bleicheinrichtungen mit auf chemischem Wege dargestellten Bleichlösungen angewendet werden können. Die gleiche Bemerkung gilt bezüglich des englischen Patents Vogelsangs Nr. 20214 ex 1899.[1])

Verfahren Vogelsang. Engl. Pat. 20214 (1899).

Verfahren Kellner. D. R. P. 67980 (1892).

Endlich sei noch der Patente Kellners auf „Erhöhung der Bleichwirkung des Chlorgases“ Erwähnung getan. Das D. R. P. Nr. 67980 vom 5. Februar 1892 behandelt diesen Gegenstand.[2])

Nach diesen Vorschlägen soll bei der Behandlung von Chlorgas in den Ozonröhren ähnlichen Apparaten mit hochgespannten Wechselströmen oder Teslaströmen eine ähnliche Wirkung wie bei der

---

1) Zschft. f. El. Ch. 1901. S. 882.

2) Analoge Auslandspatente sind: Öst.-Ung. Priv. 42/1990 vom 20. August 1892, Engl. Patent 22438 vom 23. Dezember 1891.

Ozonisierung des Sauerstoffs bezw. der Luft erzielt und ein energischer wirkendes Chlorgas erhalten werden. In dieser Beziehung sei auch an den Vortrag erinnert, den Kellner im Jahre 1902 auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Würzburg hielt, bei welcher Gelegenheit er über ähnliche Untersuchungen am Brom berichtete.

Verfahren Paramore. Österr. Pat. 11180 (1902).

Ähnliche Anordnungen betrifft das Österr. Patent Paramores Nr. 11180 vom 15. Oktober 1902 auf einen „Apparat zur Erhöhung der Bleichwirkung von Chlorgas".

---

## D. Zusammenfassung.

Wenn wir nun zu einer übersichtlichen Zusammenstellung der in den vorstehenden Abschnitten gemachten Mitteilungen übergehen wollen, wird es sich zunächst empfehlen, eine chronologische Zusammenstellung der besprochenen Verfahren zu bringen. Dieselbe ist in der Tabelle LX enthalten.

Dieselbe erleichtert einerseits das Aufsuchen eines bestimmten Patentes und lässt andererseits erkennen, wie sich im Laufe der Zeit die Ansichten über die Elektrodenmaterialien, die Elektrolyten und die Schaltungsart bei der praktischen Einführung der elektrischen Bleiche änderten.

Der technische Fortschritt in der Ausbildung der elektrolytischen Apparate zur Herstellung der Bleichlaugen äussert sich einerseits in der grösseren Haltbarkeit der Apparate als Ganzes und speziell der Elektroden, andererseits in dem Herabdrücken des Verbrauches an Kraft und Salz pro Gewichtseinheit erzeugten aktiven Chlors. Um die in den vorangegangenen Mitteilungen enthaltenen Angaben übersichtlich zu gestalten und Vergleiche zu erleichtern, sind wohl die nachstehenden Tabellen nicht unwillkommen.

In den in Tabelle LXI bei jedem Verfahren angeführten drei Kolonnen bezeichnet $^0/_0$ die Prozente Stromausbeute, $Kw^h$ und kg die erforderliche Anzahl Kilowattstunden und kg Chlornatrium für die Herstellung von 1 kg aktivem Chlor. Zur Vereinfachung sind sämtliche Angaben auf die erste Dezimalstelle abgerundet, da die genaueren Angaben ohnedies in den Tabellen im Texte enthalten sind.

Tabell

| Jahr | Name | Patente | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Deutschland | England | Ver. Staaten | Öster.-Ungarn | Frankreich | Belgien | Italien | Schweiz | Schweden | Norwegen | Dänemark | Russland |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1851 | Watt | — | 13755 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1872 | Fitz-Gerald und Molloy | — | 1376 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1882 | Lidoff und Tichomiroff | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1883 | Hermite | 30790 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1884 | Hermite | 32103 | — | — | 34/2065 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1884 | Hermite | 35549 | — | — | 36/1 | 164230 | — | — | — | — | — | — | — |
| 1887 | Hermite, Paterson und Cooper | 42217 | 3957 | 378681 | 39/2183 | 181832 | — | — | — | — | — | — | — |
| 1887 | dito | 42455 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1887 | Kellner | 46032 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1887 | Marx | 48757 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1889 | Hermite, Paterson und Cooper | 49851 | — | 379465 | 39/3329 | — | 91974 | — | — | — | — | — | — |
| 1889 | Andreoli | 51534 | — | — | 39/3015 | 208191 | 91864 | — | — | — | 2212 | — | 22. IV. 1889 |
| 1890 | Kellner | 57619 | 5054 | 579236 | 40/3676 | 204735 | — | — | — | 3112 | 2093 | — | — |
| 1890 | Kellner | 59218 | 5258 | 560411 | 40/3604 | 204327 | — | — | — | 3339 | 1896 | — | — |
| 1890 | Stepanoff | 61708 | — | — | 41/2245 | 305272 | 89690 | — | — | — | 1821 | — | — |
| 1891 | Brochocki | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1891 | Kellner | 60616 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1891 | Marx | — | 3738 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1892 | Knöfler und Gebauer | 80617 | 20114<br>5778 | 522839 | 43/1152<br>43/3314 | 228853 | 104085 | — | — | 5291 | 3149 | — | — |
| 1892 | Roubertie, Lapeyre und Grenier | 67754 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1892 | Kellner | — | 10200 | 559454 | 42/2887 | — | — | — | — | — | — | — | — |

X.

| ktrolyt | Elektoden | | Event. Dia-phragma | Schaltung | Gruppe | Bemerkungen | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | + | — | | | | | |
| 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| Na Cl | C | C | Keines | Monopolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Kathode oben } horizontal Anode unten } | 1 |
| Na Cl | C | C | Ton-platten | dito | Indirekte Bleiche mit äusserer Hypochloritbildung | Allgemeines Verfahrenpatent. Bleiche nur Spezialanwendung | 2 |
| Na Cl | C | C | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Die Elektroden als Rührer ausgestaltet | 3 |
| b $Cl_2$ | Pt, C | Pb | dito | dito | Direkte Bleiche | Mit elektrolytischer $PbCl_2$-Darstellung als Voroperation | 4 |
| b $Cl_2$ | Pt, C | Pb | dito | dito | dito | dito | 5 |
| Na Cl | C | Metall | Pergament | dito | dito | Bleichmittel Cl oder Na Cl O | |
| g $Cl_2$ | Pt | Zn | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Auch für direkte Bleiche vorgeschlagen | 6 |
| g $Cl_2$ | Pt | Zn | dito | dito | dito | Spezielle Zirkulation und Abschaben des Mg O | 7 |
| g $Cl_2$ | Pt | Zn | dito | dito | dito | Zirkulation mit Flügelschrauben | 8 |
| Na Cl | C, Pt | Metall | Das Bleichgut | dito | Direkte Bleiche | Eigentlich ein Zelluloseaufschliessverfahren | 9 |
| Na Cl | Beliebig | Beliebig | Vor-handen | dito | Indirekte Bleiche mit äusserer Hypochloritbildung | Mittelzelle, in welcher durch Diffusion Hypochlorit entsteht | 10 |
| od. Na Cl $Cl_2$ + Mg O | Pt | Zn | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Änderung des Elektrolyten | 11 |
| Na Cl | C | Fe + Mn $O_2$ | dito | dito | dito | Bedeutend grössere Anoden- als Kathodenflächen | 12 |
| Na Cl | C, Pt | Fe | Das Bleichgut | dito | Direkte Bleiche | Bleiche auf rotierenden Walzen | 13 |
| Na Cl | C | Fe | Ton-platten | dito | Indirekte Bleiche ohne Hypochloritbildung | Abwechselnde Einwirkung der Ionen | 14 |
| Cl + Ca O | Pt | Pb | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Auf- und absteigender Gang des Elektrolyten | 15 |
| Na Cl | Pt | Pb | dito | dito | dito | dito | 16 |
| Na Cl | Elektrolysierapparat nicht beschrieben | | | | Indirekte Bleiche ohne Hypochloritbildung | Aufschliessverfahren für Zellstoff | 17 |
| Na Cl | — | — | — | — | Hilfsverfahren | Zersetzung von Hypochloriten durch Kohlensäure | 18 |
| Na Cl | Pt | Pt | Keines | Bipolar | Indirekto Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Apparat in Filterpressenform gebaut | 19 |
| Na Cl | Ag | Beliebig | — | — | Hilfsverfahren | Versilbertes Glas oder Metall als Anode | 20 |
| Na Cl | Beliebig | dito | Vor-handen | Monopolar | Indirekte Bleiche mit äusserer Hypochloritbildung | Elektrolyseur beliebig. Mischung von Anion und Kation aussen | 21 |

| Jahr | Name | Patente | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Deutschland | England | Ver. Staaten | Österr.-Ungarn | Frankreich | Belgien | Italien | Schweiz | Schweden | Norwegen | Dänemark | Russland |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1892 | Société d'expl. des Procédés Hermite | — | — | — | — | Zusatz zu 181832 | — | — | — | — | — | — | — |
| 1892 | Störmer | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2636 | — | — |
| 1892 | Montgomery—Woolf | —<br>— | 2329<br>— | —<br>471454 | —<br>— | 219298<br>— | 98357<br>— | —<br>— | —<br>— | —<br>— | —<br>— | —<br>— | —<br>— |
| 1892 | Hermite, Paterson und Cooper | — | 6162 | — | — | — | 108529 | — | — | — | — | — | — |
| 1893 | Kellner | 76115 | 13723 | — | 43/3340 | 231553 | 105557 | 27/34521 | 6973 | 5487 | 3434 | — | — |
| 1893 | Kellner | 77128 | 19542 | 585959 | 44/2170 | 233483 | 106791 | 28/35086 | 7427 | — | 3518 | — | — |
| 1893 | Corbin | D. G. M. 10716 | — | — | 43/4434<br>44/5425 | 238612 | — | — | — | — | — | — | — |
| 1893 | Vogelsang | D. G. M. 14716 | — | — | 43/4681 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1893 | Rouma | — | — | — | — | — | 109158 | — | — | — | — | — | — |
| 1893 | Hermite | — | — | — | — | Zusatz zu 164230 | — | — | — | — | — | — | — |
| 1893 | Corbin | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1894 | Kellner | — | 2806 | — | Ö. 44/646<br>U. 345 | 237895 | — | 28/36200 | 8340 | 5838 | 3741 | — | — |
| 1894 | Kellner | 99880 | 9285 | — | Ö.44/2289<br>U. 693 | 238423 | 111559 | 28/36347 | 8536 | 5909 | 3777 | — | — |
| 1894 | Kellner | — | — | — | Ö.44/5422<br>U. 4694 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1894 | Gautier | — | 10032 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1894 | Hargreaves und Bird | — | 835 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1894 | Hermite, Paterson und Cooper | — | 6497 | 553464<br>553465 | — | — | 107148 | — | — | — | 3595 | 27. II. 1895 | — |
| 1894 | Leclanché | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1895 | Kellner | 85818 | — | — | Ö.45/4184<br>U. 2666 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1895 | Weiss | 87077 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1895 | Heraeus | 88341 | 11 44 | — | — | 253246 | — | — | — | — | — | — | — |
| 1895 | Blackmann | 90678 | 11016 | 541147 | — | 248209 | — | — | — | — | — | — | — |

| ktrolyt | Elektroden | | Event. Dia-phragma | Schaltung | Gruppe | Bemerkungen | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | + | — | | | | | |
| 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| l + $MgCl_2$ + $MgO$ | Pt | Zn | Keines | Monopolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Transportable Gesamtanordnung | 22 |
| Na Cl | Pt | Pb | dito | dito | dito | Rotierende Anoden und Abbürsten der Kathoden | 23 |
| Na Cl | Pt | C | dito | dito | Direkte Bleiche | Mischung des Bleichgutes durch Pressluft | 24 |
| — | — | — | — | — | Hilfsverfahren | Bleiche im Vakuum | 25 |
| Na Cl | C | C | Keines | Bipolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Zirkulation des Elektrolyten im horizontalen Zick-Zack | 26 |
| Na Cl | Platinplattiertes Metall | Amalgamiertes Metall | Das Bleichgut | dito | Direkte Bleiche | Feste, versteifte Plattenkomplexe | 27 |
| Na Cl | Pt | Zn | Keines | Monopolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Nur Konstruktionsdetails | 28 |
| Na Cl | Pt | Pb | dito | Bipolar | dito | Zirkulation des Elektrolyten im vertikalen Zick-Zack | 29 |
| Na Cl | C | Metall | Asbest | Monopolar | Indirekte Bleiche mit äusserer Hypochloritbildung | — | 30 |
| — | — | — | — | — | Hilfsverfahren | Bleiche in 2 Operationen | 31 |
| Na Cl | Pt | Pt | Keines | Bipolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Nicht patentiert | 32 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | dito | dito | Schmale horizont. Rinnen, Elektroden gleich gross | 33 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | dito | dito | Drahtstücke durch eine isolierende Platte gesteckt | 34 |
| Na Cl | Beliebig | Beliebig | Vorhanden | Monopolar | Indirekte Bleiche mit äusserer Hypochloritbildung | Einwirkung von Chlor und Wasser auf $CaCO_3$ | 35 |
| Na Cl | Pt | Zn | Keines | dito | Hilfsverfahren | Kühlbare Elektroden bei Hermitescher Anordnung | 36 |
| Na Cl | C | Fe | Asbest | dito | Direkte Bleiche | Bleiche im Anodenraum | 37 |
| Na Cl | Pt | Zn | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Ohne mechanisch bewegte Kathode | 38 |
| Na Cl | C | Fe | Asbest | dito | Indirekte Bleiche mit äusserer Hypochloritbildung | — | 39 |
| Na Cl | Pt | Pt | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Elektroden aus gespannten Drähten | 40 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | dito | dito | Elektroden horizontal angeordnet | 41 |
| — | Pt | Pt | — | — | Hilfsverfahren | Platinierte Stege mit zwischengespannter Platinfolie | 42 |
| Na Cl | Beliebig | Beliebig | Keines | Beliebig | dito | Bleiche in der Wärme, Elektrolyse in der Kälte | 43 |

| Jahr | Name | Patente | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Deutschland | England | Ver. Staaten | Österr.-Ungarn | Frankreich | Belgien | Italien | Schweiz | Schweden | Norwegen | Dänemark | Russland | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| 1895 | Blackmann | 92612 | — | — | — | 248209 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1895 | Kellner | D.G.M. 47398 | — | — | 45/4437 | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1895 | Kellner | D.G.M. 53467 | 22207 | — | Ö. 45/5030 U. 4702 | 251884 | 118455 | 30/40315 | 11250 | — | 4681 | — | 528 | |
| 1895 | Kellner | D.G.M. 53663 | dito | — | dito | dito | dito | dito | dito | — | dito | — | dito | |
| 1895 | Kellner | — | 17525 | — | Ö. 45/4436 U. 4726 | 250390 | 174861 | 40/39814 | 11166 | 6760 | 4517 | — | 375 | |
| 1895 | Kolb und Lambert | — | 14342 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1895 | Abom | — | — | — | — | — | — | — | — | 7130 | 3739 | — | — | |
| 1896 | Haas und Oettel | 101296 | 1697 | — | 48/3129 | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1896 | Kellner | 104442 | 16057 | — | Ö. 47/987 U. 9075 | 238423 | 122360 | 31/42090 | 13723 | 8554 | — | — | — | 55 |
| 1896 | Lindeberg | — | — | — | — | — | — | — | — | 7281 | — | — | — | — |
| 1896 | Lindeberg | — | — | — | — | — | — | — | — | 7353 | — | — | — | — |
| 1896 | Crawford | — | 14852 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1896 | Summers | — | — | 565706 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1896 | Summers | — | — | 569680 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1897 | Pond | — | — | 588084 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1897 | Pond | — | — | 588085 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1897 | Woolf | — | — | 578070 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1897 | Schering | — | 23352 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1898 | Haas | 105054 | 10215 | 639811 | — | 282913 | 142314 | — | — | — | — | — | 2149 | — |
| 1898 | Schmalhausen | 105298 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1898 | Imhoff | 110420 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1898 | Imhoff | 110505 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1898 | Landolt | — | — | — | — | 283737 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1898 | Clarke | — | — | 609608 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1898 | Vaubel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

| ktrolyt | Elektroden | | Event. Dia-phragma | Schaltung | Gruppe | Bemerkungen | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | + | — | | | | | |
| 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| Na Cl | $Fe_3 O_4$ | Beliebig | — | — | Hilfsverfahren | Magneteisenstein als Anode | 44 |
| Na Cl | Pt | Pt | Keines | Bipolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Mit Reihnähten besetzte nichtleitende Platten | 45 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | Beliebig | Hilfsverfahren | Platinrohre mit leitendem Kern | 46 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | Monopolar | dito | Platinrohre mit flügelförmigen Ansätzen aus Platinfolie | 47 |
| Na Cl | Beliebig | Beliebig | dito | Beliebig | dito | Abwechselnde Elektrolyse und Kühlung | 48 |
| gemein | Allgemein | Allgemein | Allgemein | Bipolar | Indirekte Bleiche mit äusserer Hypochloritbildung | Allgemeines Apparatenpatent | 49 |
| Na Cl | C | Metall | Asbest oder Glaswolle | Monopolar | Direkte Bleiche | — | 50 |
| Na Cl | C | C | Keines | Bipolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Spezielle Zirkulation des Elektrolyten | 51 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | dito | dito | Mit Platindraht umwickelte Glasplatten | 52 |
| Na Cl | C | Metall | Beliebig | Monopolar | Indirekte Bleiche ohne Hypochloritbildung | Gleichzeitige Einwirkung der Ionen | 53 |
| Na Cl | C oder Pt | Zn, Ni, Fe | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Rasche Zirkulation | 54 |
| Na Cl | Pt | Zn | Poröse Zellen | dito | dito | Zirkulation und Kühlung durch Pressluft | 55 |
| Na Fl | Pt | Pt | Tonzelle | dito | Direkte Bleiche | Speziell für Chinagras | 56 |
| Fl + Na OH | Pt | Pt | dito | dito | dito | dito | 57 |
| Na Cl | C | Metall | Das Bleichgut | dito | dito | Speziell für Stroh | 58 |
| Na Cl | C | dito | dito | dito | dito | dito | 59 |
| Na Cl | Pt | Zn | Keines | dito | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Besondere Isolation der Anoden | 60 |
| Na Cl | Pt | Pt | — | — | Hilfsverfahren | Platinierte Porzellanplatten | 61 |
| Na Cl | C | C | Keines | Bipolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Spezielle Zirkulation des Elektrolyten | 62 |
| Na Cl | C | Metall | Endloses Band | Monopolar | Chlor-Alkaliverfahren | Grosse Analogie mit D. R. P. 57619. Kellner. | 63 |
| a Cl + Oxyde | Beliebig | Beliebig | Keines | Beliebig | Hilfsverfahren | Tonerde, Kieselsäure oder Bortrioxyd als Zusatz | 64 |
| a Cl + alichromate | dito | dito | dito | dito | dito | Verringerung der Reduktion durch den Kathodenwasserstoff | 65 |
| a Cl + $Ca Cl_2$ | dito | dito | dito | dito | dito | Zusatz von $Ca Cl_2$ | 66 |
| — | — | — | — | — | dito | Mischvorrichtung für Chlor und Alkalilauge | 67 |
| $Na H CO_3$ — Na Cl | Beliebig | Beliebig | Vorhanden | Monopolar | dito | Hypochloritbildung im Anodenraum | 68 |

| Jahr | Name | Patente | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Deutschland | England | Ver. Staaten | Österr.-Ungarn | Frankreich | Belgien | Italien | Schweiz | Schweden | Norwegen | Dänemark | Russland | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| 1899 | Stelzer | 111574 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1899 | Schoop | 118450 | 13074 | 529199 | Ö. 4917 U. 17134 | 290866 | — | 113/22 | 19896 | — | — | — | — | |
| 1899 | Nodon, Bretonneau und d'Alton-Shée | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1899 | Chassereau | — | — | — | — | 287358 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1899 | Vogelsang | — | 20214 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1900 | Haas und Oettel | 114739 | 9331 | 651916 | Ö. 4371 | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1900 | Schoop | 121525 | 14463 | 657012 | U. 20629 | 302657 | — | 16662/153 | 19390 | — | — | — | — | |
| 1900 | Schuckert | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Haas und Oettel | 130345 | 14946 | 718249 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Vogelsang | D. G. M. 156898 | 14104 | 703861 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Vogelsang | D. G. M. 156899 | 14104 | 703861 | — | 311580 (Martin) | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Atkins | D. G. M. 179670 | 15282 | 699907 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Briggs | — | — | 684182 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 75 |
| 1901 | Vogelsang | — | 4017 | — | — | 311580 (Martin) | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Schuckert | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Golzern-Kron | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Tailfer | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1901 | Atkins | 139833 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1902 | Seibert und Tempel | — | 9812 | — | — | 322317 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1902 | Johnson | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1902 | Schuckert | 141372 | — | — | — | 326598 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1902 | Clark | — | — | 706529 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1902 | Clark | — | — | 708796 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1902 | Schuckert | 141724 | — | — | — | 326598 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 1902 | Paramore | — | — | — | Ö. 11180 | — | — | — | — | — | — | — | — | |

| ktrolyt | Elektroden | | Event. Dia-phragma | Schaltung | Gruppe | Bemerkungen | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | + | — | | | | | |
| 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| Na Cl | C | C | Keines | Monopolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Horizontale Anordnung mit Lufteinblasen | 69 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | Bipolar | dito | Schmale horizontale Rinnen-Elektroden verschieden gross | 70 |
| a OH | verbleites Fe | ? | Vorhanden | Monopolar | Direkte Bleiche | Eigentlich ein Aufschliessverfahren für Zellstoff | 71 |
| — | — | — | — | — | Hilfsverfahren | Kombination von chemischen Verfahren mit Elektrolyse u. Ozonanwendung | 72 |
| — | — | — | — | — | dito | Spezielle Vorschriften für den Bleichprozess als solchen | 73 |
| Na Cl | C | C | Keines | Bipolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Zirkulation durch den Auftrieb des Kathodenwasserstoffs | 74 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | dito | dito | Schmale horizont. Rinnen, Elektroden verschieden gross | 75 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | Monopolar | dito | Nicht patentiert | 76 |
| Na Cl | C | C | dito | Bipolar | dito | Betrifft nur die Zirkulation des Elektrolyten | 77 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | dito | dito | Spezielle Elektrodenform | 78 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | dito | dito | dito | 79 |
| Na Cl | C | Pt | dito | Monopolar | dito | Rotierende Kathode, Anordnung ähnlich Hermite | 80 |
| l + $H_2SO_4$ | Pt | Fe | Asbest | dito | Direkte Bleiche | Konstruktive Abänderung alter Vorschläge | 81 |
| — | — | — | — | — | Hilfsverfahren | Spezielle Vorschriften für den Bleichprozess als solchen | 82 |
| Na Cl | C | C | Keines | Bipolar | Indirekte Bleiche mit innerer Hypochloritbildung | Nicht patentiert | 83 |
| Na Cl | Pt-Iridium | Pt-Iridium | dito | dito | dito | dito | 84 |
| Na Cl | Pt | Pt | dito | Monopolar | Direkte Bleiche | Parallele, verschiedenpolige Drahtwindungen als Elektroden | 85 |
| Na Cl | ? | ? | dito | dito | Hilfsverfahren | Zersetzung von Chlorat durch Säure | 86 |
| Na Cl | C | Metall | Vorhanden | dito | Indirekte Bleiche mit äusserer Darstellung der Bleichlauge | Herstellung von Chlorwasser oder in Chloridlösung gelöstem Chlor | 87 |
| Na Cl | C | dito | Das Bleichgut | dito | Direkte Bleiche | Bleichen von Flecken | 88 |
| Cl + Ca O + $CaCl_2$ Harzlösung | Beliebig | Beliebig | Keines | dito | Hilfsverfahren | Verminderung der Reduktion durch den Kathodenwasserstoff | 89 |
| Na Cl | Pt | Zn | dito | dito | dito | Kühlung bei spezieller Apparatur | 90 |
| Na Cl | Pt | Zn | dito | dito | dito | dito | 91 |
| Na Cl | C | C od. Metall | dito | dito | dito | Kühlung zwischen den Elektroden | 92 |
| — | — | — | — | — | dito | Erhöhung der Wirksamkeit des Chlorgases durch stille Entladung | 93 |

Tab

| kg Salz pro 100 l | g aktives Chlor pro l | Andreoli | Hermite | | Imhoff | | Kellner | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $MgCl_2$ | Na Cl + $MgCl_2$ | Mit Kellners Kohlen-elektrolyser | | Kohlenelektrolyser | | |
| | | | | | 0,1 % Chromat | 0,5 % Chromat | | | |
| | | | | | 6,4 V. | 5,5 V. | 5,5 V. | 6,5 V. | 8 |
| | | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % K |
| ? | 20,0 | 38 10,0 ? | | | | | | | |
| 0,76 | 1,8 | | | | | | | | |
| 2,5 | 1.3 | | | | | | | | |
| 5,0 | 1,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 1,2 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 2,1 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 2,2 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 3,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 3,1 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 4,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 4,2 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 4,5 | . | 60,0 8,0 11,1 | 40,0 12,0 11,1 | | | | | |
| | 5,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 5,1 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 6,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 6,1 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 7,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 7,5 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 8,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| 6,0 | 1,5 | . | . | . | . | 61,0 6,8 39,5 | 72,9 5,7 39,5 | | |
| | 1,8 | . | . | . | . | . | . | . | . |
| | 2,1 | . | . | . | . | . | . | . | 68,2 8 |
| | 2,3 | . | . | . | . | . | 56,0 7,4 25,7 | 70,4 6,9 25,8 | |
| | 2,8 | . | . | . | . | 53,4 7,8 21,8 | . | . | . |
| | 3,0 | . | . | . | . | . | 44,4 8,6 19,8 | . | . |
| | 3,3 | . | . | . | . | . | . | . | . |
| | 3,6 | . | . | . | . | . | 42,7 9,7 16,8 | 54,8 8,8 16,7 | |
| | 3,9 | . | . | . | 55,3 8,8 15,3 | . | . | . | 62,2 9 |
| | 4,0 | . | . | . | . | . | 37,9 11,0 15,2 | | |
| | 4,2 | . | . | . | . | . | . | . | . |
| | 4,3 | . | . | . | . | . | 34,4 12,1 13,9 | | |
| | 4,6 | . | . | . | . | . | 31,6 13,1 13,1 | | |
| | 4,8 | . | . | . | . | . | 29,0 14,3 12,5 | 48,6 9,9 12,5 | . |
| | 5,0 | . | . | . | . | . | 26,9 15,4 12,0 | | |
| | 5,2 | . | . | . | . | 40,1 10,3 11,5 | 25,0 16,6 11,6 | | |
| | 5,3 | . | . | . | . | . | 23,2 17,9 11,4 | | |
| | 5,4 | . | . | . | 50,6 9,6 11,1 | . | 21,7 19,9 11,1 | . | 57,2 10 |
| | 5,5 | . | . | . | . | . | 20,4 20,3 10,9 | | |
| | 5,6 | . | . | . | . | . | 19,3 21,5 10,7 | | |
| | 5,7 | . | . | . | . | . | 18,2 22,8 10,5 | 42,8 11,3 10,6 | |
| | 5,8 | . | . | . | . | 36,8 11,3 10,4 | . | | |
| | 6,1 | . | . | . | . | . | 13,6 30,5 9,9 | | |
| | 6,4 | . | . | . | . | . | . | 38,7 12,5 9,4 | |
| | 6,6 | . | . | . | 46,5 10,4 9,1 | . | . | . | 52,9 11, |
| | 6,8 | . | . | . | . | . | . | 34,2 14,1 8,9 | |
| | 6,9 | . | . | . | . | 29,7 13.9 8,7 | | | |
| | 7,0 | . | . | . | . | . | . | . | . |
| | 7,1 | . | . | . | . | . | . | . | . |
| | 7,2 | . | . | . | . | . | . | 31,1 15,5 8,4 | |
| | 7,4 | . | . | . | . | . | . | 28,2 17,1 8,1 | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |

I.

| Kellner | | | | Oettel | Schoop | Stepanoff | Vogelsang | Woolf |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spitzenelektrode | | Bipolare Drahtelektrode | Bodenelektrode | Älterer Typ | Broschüre | | | |
| samer Ablauf | Getrennter Ablauf | | | Angabe | | | | |
| wh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | ? ? ?<br>98,0 3,4 4,2 | | |
| | | | | | | | | 79,0 5,7 19,2 |
| . | . | . | . | . | 90,0 4,6 50,0 | | | |
| ,4 42,4 | 70,4 6,8 42,4 | | | | | . | | |
| . | 68,0 7,0 23,6 | | | | | | | |
| ,1 23,2 | | | | | | | | |
| . | . | . | . | . | 88,0 4,7 16,7 | | | |
| ,4 16,2 | 66,2 7,2 16,2 | | | | | | | |
| . | 63,5 7,5 12,5 | | | | | | | |
| ,1 12,0 | | | | | | | | |
| . | . | . | . | . | 85,0 4,9 10,0 | | | |
| ,6 9,7 | 61,9 7,7 9,7 | | | | | | | |
| ,4 8,3 | | | | | | | | |
| . | 58,9 8,1 8,2 | | | | | | | |
| ,0 7,1 | 58,2 8,2 7,1 | . | . | . | 80,0 5,2 7,1 | | | |
| . | 57,0 8,3 6,7 | | | | | | | |
| ,7 6,2 | | | | | | | | |
| . | . | 77,8 5,9 34,2 | | | | | | |
| . | . | . | 79,0 5,0 28,9 | | | | | |
| . | . | . | . | . | . | . | 73,5 5,2 21,5 | |
| . | . | . | . | 62,0 6,1 20,0 | | | | |
| . | . | 68,8 6,7 18,9 | | | | | | |
| . | . | . | 72,7 5,6 14,2 | | | | | |
| . | . | 65,0 7,1 13,1 | | | | | | |
| . | . | . | 69,5 6,0 11,1 | | | | | |
| . | . | . | 67,4 6,3 8,6 | | | | | |
| . | . | 61,8 7,4 8,9 | | | | | | |
| 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |

| kg Salz pro 100 l | g aktives Chlor pro l | Imhoff | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | K… |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mit Kellners bipolarer Drahtelektrode | | | | | | | | | Mit Kellners Kohlenelektrolyser | | | | | | | | | Mit Kellners Bodenelektr. | | | M… p… D… el… |
| | | 0,5 % Chromat | | | 0,8 % Chromat | | | 1,2 % Chromat | | | 0,1 % Chromat | | | | | | 0,5 % Chromat | | | 0,5 % Chromat | | | |
| | | | | | | | | | | | 5,5 V. | | | 6,4 V. | | | 5,5 V. | | | | | | |
| | | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | |
| 6,0 | 7,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 7,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | 42,8 | 11,3 | 7,9 | | . | | | . | | |
| | 7,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 7,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 8,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 8,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 20,9 | 19,9 | 7,4 | | . | | |
| | 8,4 | | . | | | . | | | . | | | . | | 39,2 | 12,3 | 7,2 | | . | | | . | | |
| | 8,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 8,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | 35,9 | 13,5 | 6,7 | | | | | | | |
| | 9,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 9,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 9,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 9,3 | | . | | | . | | | ‘ | | | . | | 32,9 | 14,7 | 6,4 | | | | | | | |
| | 9,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | 30,4 | 15,9 | 6,2 | | | | | | | |
| | 9,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 9,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | 28,1 | 17,2 | 6,1 | | . | | | . | | |
| | 10,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 10,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 10,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 11,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 11,1 | | - | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 11,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 11,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 11,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 11,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 12,4 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 13,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 15,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 16,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 19,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 19,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 20,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 20,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| 6,5 | 2,7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8,0 | 2,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9 |
| | 3,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 5,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 8 |
| | 6,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 7 |
| | 9,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 7 |
| 10,0 | 1,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 2,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 2,4 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 2,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 69,8 | 5,9 | 36,8 | | | | |
| | 2,9 | | . | | | . | | | . | | 76,7 | 5,4 | 34,2 | | . | | | . | | | . | | |
| | 3,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 3,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 3,4 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | |
| | 3,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 85,6 | 4,4 | 28,8 | |
| | 3,8 | | . | | 79,0 | 5,1 | 26,3 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4,0 | 78,7 | 5,1 | 25,0 | | . | | 88,3 | 4,5 | 25,0 | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | | 3 | | | 4 | | | 5 | | | 6 | | | 7 | | | 8 | | | 9 | | |

| | | Kellner | | | | | | | | | | | | | | | | | | Oettel | | | Schoop | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenelektrolyser | | | | | | | | | Spitzen-elektrode | | | Bipolare Draht-elektrode | | | Boden-elektrode | | | Älterer Typ | | | Broschüre | | | Patent-beschreibung | | |
| V. | | 6.5 V. | | | 8 V. | | | Gemeinsamer Ablauf | | | | | | | | | Dauerbetrieb | | | | | | | | | | |
| Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | | |
| | | | . | | | . | | | . | | 56,6 | 8,1 | 8,4 | | . | | | . | | | . | | 75,0 | 5,0 | 8,0 | | |
| | | 26,0 | 18,6 | 7,8 | 48,9 | 12,3 | 7,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 24,3 | 19,9 | 7,6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 22,3 | 21,7 | 7,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 20,7 | 23,4 | 7,4 | | . | | | . | | 53,1 | 8,7 | 7,8 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 65,6 | 6,6 | 7,2 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 45,5 | 13,2 | 7,0 | | . | | 52,0 | 8,9 | 7,3 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 76,0 | 5,5 | 6,7 | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | 48,2 | 9,5 | 6,9 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 42,1 | 14,3 | 6,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 39,7 | 15,2 | 16,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | 44,5 | 10,3 | 6,3 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 36,9 | 16,3 | 5,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 34,4 | 17,5 | 5,6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 75,0 | 5,6 | 5,5 | | | | | |
| | | | . | | 32,5 | 18,5 | 5,4 | | . | | | . | | 62,6 | 7,0 | 5,4 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 30,1 | 20,1 | 5,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 26,4 | 22,8 | 5,2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 23,7 | 25,5 | 5,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | 21,3 | 28,4 | 5,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 61,2 | 7,1 | 4,8 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 60,3 | 7,3 | 4,4 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 59,0 | 7,5 | 4,0 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 57,7 | 7,7 | 3,7 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 50,4 | 8,8 | 3,1 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 48,8 | 9,0 | 3,0 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 46,9 | 9,4 | 3,0 | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 43,1 | 10,2 | 2,9 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 39,5 | 9,6 | 24,1 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 40,9 | 9,2 | 23,5 | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | 59,3 | 6,9 | 92,6 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | 56,3 | 7,2 | 46,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 79,3 | 6,2 | 41,2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 34,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | 81,5 | 5,2 | 32,4 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | 54,8 | 7,4 | 31,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | . | | | . | | | . | | | . | | 81,7 | 4,6 | 29,3 | | | | | | | | | | | |
| | | 12 | | | 13 | | | 14 | | | 15 | | | 16 | | | 17 | | | 18 | | | 19 | | | | |

| kg Salz pro 100 l | g aktives Chlor pro l | Imhoff | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mit Kellners monop. Drahtel. | Mit Kellners bipolarer Drahtelektrode | | | Mit Kellners Kohlenelektrolyser | | | Mit K… Bode… |
| | | 2% Chromat | 0,5% Chromat | 0,8% Chromat | 1,2% Chromat | 0,1% Chromat | | 0,5% Chromat | 0,… Chr… |
| | | | | | | 5,5 V. | 6,4 V. | 5,5 V. | |
| | | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % K… |
| 10,0 | 4,1 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 4,7 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 5,0 | . | . | . | . | . | . | 63,3 6,6 20,2 | |
| | 5,2 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 5,3 | 92,4 4,5 18,9 | . | . | . | . | . | . | |
| | 5,5 | . | . | . | . | 68,7 6,1 18,1 | | | |
| | 5,7 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 6,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 6,1 | . | . | . | . | . | . | . | 80,5 |
| | 6,5 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 6,7 | . | . | . | . | . | . | 57,0 7,3 14,9 | |
| | 6,8 | . | . | 70,9 5,6 14,7 | | | | | |
| | 6,9 | . | . | . | 76,3 5,2 14,5 | . | . | . | |
| | 7,0 | . | 69,5 5,7 14,3 | | | | | | |
| | 7,1 | . | . | . | . | 61,8 6,8 14,1 | . | . | |
| | 7,6 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 7,8 | 88,7 4,7 12,8 | . | . | . | . | . | . | |
| | 7,9 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 8,0 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 8,1 | . | . | . | . | . | . | 51,8 8,0 12,3 | |
| | 8,2 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 8,3 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 8,4 | . | . | . | . | 55,1 7,6 11,9 | . | . | 76,2 |
| | 8,5 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 8,8 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 9,0 | . | . | . | 66,2 6,0 11,1 | . | . | | |
| | 9,2 | . | 61,1 6,5 10,9 | | | | | | |
| | 9,3 | . | . | . | . | 48,8 8,5 10,8 | . | 47,1 8,8 10,8 | |
| | 9,4 | . | . | 65,0 6,2 10,6 | . | . | . | . | |
| | 9,8 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 9,9 | . | . | . | . | 44,7 9,3 10,1 | . | 42,0 9,9 10,1 | |
| | 10,0 | 83,0 5,0 10,0 | . | . | . | . | . | . | |
| | 10,2 | . | . | . | . | . | . | . | |
| | 10,3 | . | . | . | . | 38,7 10,7 9,8 | | | |
| | 10,4 | . | . | . | . | . | . | 37,8 11,0 9,7 | |
| | 10,5 | . | . | . | . | 34,7 12,0 9,5 | . | . | |
| | 10,6 | . | . | . | . | . | . | . | 73,2 |
| | 10,8 | . | . | . | . | . | . | 34,7 12,0 9,3 | |
| | 11,0 | . | . | . | . | 27,6 15,0 9,1 | | | |
| | 11,1 | . | . | . | . | . | . | 31,7 13,1 9,0 | |
| | 11,2 | . | . | . | . | 24,5 17,0 9,0 | | | |
| | 11,3 | . | . | . | . | . | . | 29,2 14,2 8,9 | |
| | 11,4 | . | . | . | . | . | . | 28,4 16,7 8,7 | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |

| | Kellner | | | | | Schoop | | Schuckert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| …olare …ht- …ode | Kohlenelektrolyser | | Spitzen-elektrode | Bipolare Draht-elektrode | Boden-elektrode | Broschüre | Direkte Angabe | Mit CaO + $CaCl_2$ + Harz |
| | 5,5 V. | 6,5 V. | Gemein-samer Ablauf | | | | | Lt. Patent-schrift |
| …h kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg | % Kwh kg |
| | 71,3 5,8 24,4 | | | | | | | |
| | . | 76,4 6,4 21,3 | | | | | | |
| | . | . | . | 77,3 5,5 19,9 | | | | |
| | . | . | 53,3 7,6 19,1 | | | | | |
| | 69,0 6,0 19,0 | | | | | | | |
| | . | . | . | . | 78,3 4,8 17,6 | | | |
| …,4 16,6 | . | . | 50,3 8,1 16,5 | | | | | |
| | 63,9 6,5 16,4 | | | | | | | |
| | . | 72,5 6,8 15,4 | . | . | . | . | 83,3 4,8 15,4 | |
| | 59,3 7,0 14,8 | | | | | | | |
| | . | . | . | 68,6 6,2 14,6 | | | | |
| | . | . | 49,5 8,2 14,1 | | | | | |
| . | 55,8 7,5 13,2 | | | | | | | |
| . | . | . | . | . | 75,6 5,0 12,8 | | | |
| . | 52,4 7,9 12,7 | | | | | | | |
| . | . | 65,4 7,5 12,4 | . | 62,7 6,7 12,5 | | | | |
| . | . | . | 47,3 8,6 12,3 | | | | | |
| . | 49,5 8,4 12,0 | | | | | | | |
| …,1 11,7 | | | | | | | | |
| . | 46,9 8,9 11,4 | | | | | | | |
| . | . | . | 46,2 8,8 11,1 | . | . | . | | 76,2 ? 11,1 |
| . | . | 60,6 8,1 10,8 | . | 60,7 7,0 10,7 | | | | |
| . | 41,9 9,9 10,7 | | | | | | | |
| . | 37,7 11,0 10,2 | . | . | . | 73,5 5,2 10,2 | | | |
| . | . | . | . | . | . | 75,0 4,5 10,0 | | |
| . | 34,4 12,1 9,8 | 55,4 8,9 9,9 | | | | | | |
| . | . | . | . | 58,2 7,3 9,6 | | | | |
| . | 31,5 13,2 9,5 | | | | | | | |
| . | . | 51,8 9,5 9,1 | | | | | | |
| . | . | . | . | 55,0 7,7 8,8 | | | | |
| 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |

| kg Salz pro 100 l | g aktives Chlor pro l | Imhoff | | | | | | | | | Kellner | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mit Kellners monopolarer Drahtelektrode | | | | | | Mit Kellners Bodenelektrole | | | Monopolare Drahtelektrode | | | Kohlenelektrolyser | | | | | | Bipola Drahtelek | |
| | | 1 % Chromat | | | 2 % Chromat | | | 0,5 % Chromat | | | | | | 6,5 V. | | | 8 V. | | | | |
| | | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh |
| 10,0 | 11,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | 47,7 | 10,3 | 8,7 | | . | | | . |
| | 12,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | 44,5 | 11,0 | 8,3 | | . | | 52,1 | 8,1 |
| | 12,3 | 91,2 | 4,6 | 8,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 12,4 | | . | | | . | | | . | | | . | | 41,3 | 11,9 | 8,1 | | . | | | . |
| | 12,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | 39,4 | 12,5 | 7,9 | | . | | 49,7 | 8,5 |
| | 13,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | 36,8 | 13,3 | 7,7 | | . | | 45,9 | 9,2 |
| | 13,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | 34,3 | 14,3 | 7,6 | | | | | |
| | 13,2 | | . | | 77,2 | 5,4 | 7,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 13,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | 32,2 | 15,3 | 7,6 | | | | | |
| | 13,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | 28,7 | 17,1 | 7,4 | | | | | |
| | 13,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | 26,1 | 18,8 | 7,4 | | | | | |
| | 14,8 | | . | | | . | | | . | | 62,3 | 6,7 | 6,8 | | | | | | | | |
| | 15,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 15,4 | | . | | | . | | 62,7 | 6,0 | 6,5 | | | | | | | | | | | |
| | 16,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 16,5 | 85,0 | 4,9 | 6,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 16,6 | | . | | | . | | 59,3 | 6,4 | 6,1 | | | | | | | | | | | |
| | 17,0 | | . | | | . | | | . | | 56,7 | 7,3 | 5,9 | | . | | | . | | | . |
| | 17,2 | | . | | 73,8 | 5,6 | 5,8 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 17,3 | | . | | | . | | 55,0 | 6,9 | 5,8 | | | | | | | | | | | |
| | 17,4 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 18,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 19,0 | | . | | | . | | 49,2 | 7,7 | 5,3 | | | | | | | | | | | |
| | 19,1 | 75,6 | 5,5 | 5,2 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 19,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 20,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 22,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 23,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 23,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 27,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 28,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 33,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| 11,5 | 6,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15,0 | 1,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 85,0 | 4,9 |
| | 2,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 83,0 | 5,0 |
| | 3,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 82,3 | 5,1 |
| | 3,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 79,3 | 5,2 |
| | 4,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 77,0 | 5,4 |
| | 5,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 73,7 | 5,6 |
| | 6,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 73,0 | 5,7 |
| | 7,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 71,8 | 5,8 |
| | 7,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 70,7 | 5,9 |
| | 8,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 69,1 | 6,0 |
| | 9,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 67,6 | 6,1 |
| | 9,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 66,9 | 6,2 |
| | 10,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 65,3 | 6,4 |
| | 11,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 64,5 | 6,4 |
| 1 | 2 | 3 | | | 4 | | | 5 | | | 6 | | | 7 | | | 8 | | | 9 | |

| lner | | Oettel | | | | | | Schoop | | | | | | Schuckert | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| lektrode | | Älterer Typ | | | Neuester Typ | | | Broschüre | | | Direkte Angabe | | | Bipolar | | | Mit $CaO + CaCl_2 +$ Harz | | | | | |
| | | Dauerbetrieb | | | Nach Angabe | | | | | | | | | | | | Laut Patentschrift | | | Laut Versuch Engelhardt | | |
| Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg |
| 5,3 | 8,6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 75,4 | ? | 8,3 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | . | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | 76,5 | 5,5 | 8,1 | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 70,0 | 5,9 | 7,7 | | | | | | | | | | | | |
| 5,5 | 7,6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 66,0 | 6,3 | 6,7 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | • | | | . | | | . | | 63,8 | 6,5 | 5,4 | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 71,9 | ? | 5,9 | | | |
| 6,2 | 5,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6,5 | 5,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6,8 | 5,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 54,0 | 7,7 | 5,4 | | | | | | |
| . | | | . | | ? | 7,8 | 5,2 | | . | | | . | | | . | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 64,9 | ? | 4,4 | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 51,9 | ? | 4,3 |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 40,5 | ? | 3,7 |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 59,2 | ? | 3,6 | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 47,2 | ? | 3,0 | | | |
| | | 36,6 | 10,3 | 18,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | 11 | | | 12 | | | 13 | | | 14 | | | 15 | | | 16 | | | 17 | | |

| kg Salz pro 100 l | g aktives Chlor pro l | Imhoff: Mit Kellners monopolarer Drahtelektrode, 1 % Chromat (% Kwh kg) | Mit Kellners monopolarer Drahtelektrode, 2 % Chromat (% Kwh kg) | Mit Kellners bipolarer Drahtelektrode, 0,5 % Chromat (% Kwh kg) | Mit Kellners bipolarer Drahtelektrode, 0,8 % Chromat (% Kwh kg) | Mit Kellners Kohlenelektrolyser, 0,5 % Chromat, 5,5 V. (% Kwh kg) | Mit Kellners Kohlenelektrolyser, 1 % Chromat, 5,5 V. (% Kwh kg) | Mit Kel[…] Bodenele[…] 0,5 % Ch[…] (% Kwh […]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15,0 | 11,7 | | | | | | | |
| | 12,6 | | | | | | | |
| | 13,3 | | | | | | | |
| | 13,5 | | | | | | | |
| 17,0 | 2,6 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 3,9 | . | . | . | . | 69,6 6,0 43,6 | | |
| | 4,0 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 4,6 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 5,9 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 7,4 | . | . | . | . | 65,7 6,3 23,0 | . | . |
| | 8,8 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 9,7 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 10,0 | . | . | . | . | 59,3 7,0 16,9 | | |
| | 10,5 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 11,2 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 11,5 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 12,0 | . | . | . | . | 52,8 7,9 14,1 | | |
| | 12,3 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 12,5 | . | . | . | . | 46,8 8,9 13,6 | . | . |
| | 13,2 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 13,4 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 13,6 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 13,8 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 14,1 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 14,2 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 14,3 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 14,4 | . | . | . | . | 41,4 10,1 11,8 | . | . |
| | 14,5 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 14,6 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 15,0 | . | . | . | . | 36,9 11,3 11,3 | | |
| | 15,3 | . | . | . | . | 32,9 12,6 11,1 | | |
| | 15,6 | . | . | . | . | 29,7 14,0 10,9 | | |
| 20,0 | 1,2 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 2,4 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 2,5 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 3,0 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 3,6 | | | | | | | |
| | 4,2 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 4,5 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 5,3 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 6,4 | . | . | . | . | . | . | . |
| | 6,6 | . | . | . | . | . | . | . |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

| …chblock | | Monopolare Drahtelektrode | | | Kellner: Kohlenelektrolyser 4 V. | | | Kellner: Kohlenelektrolyser 5,5 V. | | | Kellner: Spitzenelektrode, Getrennter Ablauf | | | Kellner: Bipolare Drahtelektrode | | | Kellner: Bodenelektrode | | | Oettel: Neuerer Typ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg |
| | | | | | | | | | | | | | | 62,9 | 6,6 | 12,8 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 59,7 | 6,9 | 11,9 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 56,1 | 7,4 | 11,3 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 54,2 | 7,7 | 11,1 | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 95,0 | 3,3 | 66,6 |
| . | | | . | | | . | | 70,8 | 5,9 | 42,5 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 82,4 | 3,8 | 37,0 |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 72,1 | 4,4 | 28,8 |
| . | | | . | | | . | | 64,5 | 6,4 | 23,0 | | . | | | . | | | . | | 68,2 | 4,6 | 22,9 |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 64,8 | 4,9 | 19,3 |
| . | | | . | | | . | | 56,3 | 7,4 | 17,5 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 61,9 | 5,1 | 16,2 |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 59,1 | 5,3 | 15,1 |
| . | | | . | | | . | | 49,2 | 8,5 | 14,8 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 56,7 | 5,5 | 13,8 |
| . | | | . | | | . | | 42,2 | 9,8 | 13.6 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 38,1 | 10,9 | 12,8 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 54,8 | 5,7 | 12,7 |
| . | | | . | | | . | | 33,5 | 12,4 | 12,5 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 29,8 | 13,9 | 12,3 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 26,9 | 15,5 | 12,1 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 24,4 | 17,0 | 11,9 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 52,8 | 6,0 | 11,9 |
| . | | | . | | | . | | 22,5 | 18,4 | 11,8 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 17,8 | 23,3 | 11,7 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | 15,7 | 26,5 | 11,7 | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | 76,3 | 5,1 | 163,9 | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | 73,1 | 5,4 | 83,3 | | . | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 90,1 | 4,5 | 80,7 | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | 72,4 | 5,4 | 66,2 | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | 69,6 | 5,6 | 47,9 | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 81,0 | 5,0 | 44,4 | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | 68,7 | 5,7 | 37,9 | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | 68,0 | 5,8 | 31,3 | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 78,0 | 5,2 | 30,4 | | | | | | |
| 10 | | | 11 | | | 12 | | | 13 | | | 14 | | | 15 | | | 16 | | | 17 | |

| kg Salz pro 100 l | g aktives Chlor pro l | Imhoff | | | | | | | | | | | | | | | | | | Kelln | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Mit Kellners monopolarer Drahtelektrode | | | | | | Mit Kellners bipolarer Drahtelektrode | | | | | | Mit Kellners Kohlenelektrolyser | | | | | | Bleichbl | |
| | | 1 % Chromat | | | 2 % Chromat | | | 0,5 % Chromat | | | 0,8 % Chromat | | | 0,1 % Chromat 5,5 V. | | | 1 % Chromat 5,5 V. | | | | |
| | | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh |
| 20,0 | 7,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 8,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 8,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 10,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24,5 und darüber | 1,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 2,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 73,1 | 5,7 | 106,1 | 54,0 | |
| | 2,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 2,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 3,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 3,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 4,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 4,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 71,9 | 5,8 | 51,8 | | |
| | 5,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 5,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 5,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 6,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 6,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | 75,0 | 5,5 | 37,3 | | | | | |
| | 6,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 7,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 7,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 7,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 8,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 8,4 | | . | | | . | | | . | | | . | | 72,3 | 5,7 | 29,0 | | . | | | . |
| | 8,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 9,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 9,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 9,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 10,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | 69,5 | 6,0 | 24,3 | | | | | |
| | 11,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 11,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | 65,9 | 6,3 | 21,4 | | | | | |
| | 11,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 12,2 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 13,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | 59,8 | 7,0 | 17,8 | 47,2 | 8,8 | 17,7 | | . |
| | 14,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | 56,1 | 7,4 | 16,9 | 43,9 | 9,5 | 17,0 | | |
| | 14,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 41,2 | 10,1 | 16,5 | | . |
| | 15,3 | | . | | | . | | | . | | | . | | 52,7 | 7,9 | 16,2 | 33,8 | 12,3 | 16,0 | | . |
| | 15,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | 33,6 | 12,4 | 15,8 | | . |
| | 15,8 | | . | | | . | | | . | | | . | | 49,7 | 8,4 | 15,6 | 29,8 | 13,9 | 15,5 | | . |
| | 16,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | 46,3 | 9,0 | 15,2 | 26,8 | 15,5 | 15,3 | | . |
| | 16,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | 43,7 | 9,5 | 14,9 | | . | | | . |
| | 17,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | 38,8 | 10,7 | 14,4 | | . | | | . |
| | 17,7 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 18,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 18,5 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 18,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 19,0 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 19,1 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| | 45,6 | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . | | | . |
| 1 | 2 | 3 | | | 4 | | | 5 | | | 6 | | | 7 | | | 8 | | | 9 | |

| Kellner | | | | | | | | | | | | | | Leclanché | | | Schuckert | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenelektrolyser | | | | | | | | Spitzenelektrode | | | Bipolare Drahtelektrode | | | | | | Monopolar | | | Bipolar | | |
| V. | | 5,5 V. | | | 6,5 V. | | | Getrennter Ablauf | | | | | | | | | | | | | | |
| Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg | % | Kwh | kg |
| | | | | | | | | 67,7 | 5,8 | 28,6 | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | 67,0 | 5,9 | 25,0 | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 74,0 | 5,5 | 23,7 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 70,0 | 5,8 | 19,8 | | | | | | | | | |
| 4,2 | 132,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 85,7 | 4,9 | 89,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,2 | 89,2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,4 | 69,2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 85,3 | 5,8 | 64,3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,5 | 57,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,6 | 49,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 82,3 | 5,1 | 46,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,8 | 43,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,9 | 39,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5,1 | 36,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 80,0 | 6,1 | 34,4 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5,3 | 33,7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5,4 | 31,7 | 80,4 | 5,2 | 31,9 | | . | | | . | | | . | | | . | | 73,5 | 6,7 | 32,0 | | | |
| 5,6 | 30,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5,9 | 29,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6,1 | 28,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6,3 | 27,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6,5 | 26,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 75,0 | 5,5 | 25,9 | 73,9 | 6,6 | 24,9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 70,0 | 5,9 | 22,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 67,5 | 7,3 | 20,6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 65,1 | 6,4 | 20,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 62,9 | 7,8 | 17,7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 52,5 | 7,9 | 16,6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 49,0 | 8,5 | 16,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 58,6 | 8,4 | 15,9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 45,9 | 9,1 | 15,6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 43,6 | 9,5 | 15,2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | 40,4 | 10,3 | 15,0 | 53,6 | 9,2 | 14,9 | | . | | | . | | | . | | 77,0 | 6,4 | 15,2 | | | |
| . | | | . | | 49,1 | 10,0 | 14,3 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 45,2 | 10,8 | 13,9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 41,7 | 11,8 | 13,6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 35,7 | 13,7 | 13,2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 31,2 | 15,7 | 13,0 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 27,7 | 17,7 | 12,9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | 24,7 | 19,9 | 12,8 | | | | | | | | | | | | | | | |
| . | | | . | | | . | | | . | | | . | | ? | 5,3 | 5,3 | 41,6 | 11,8 | 5,5 | | | |
| 10 | | 11 | | | 12 | | | 13 | | | 14 | | | 15 | | | 16 | | | 17 | | |

Tabelle LXII.

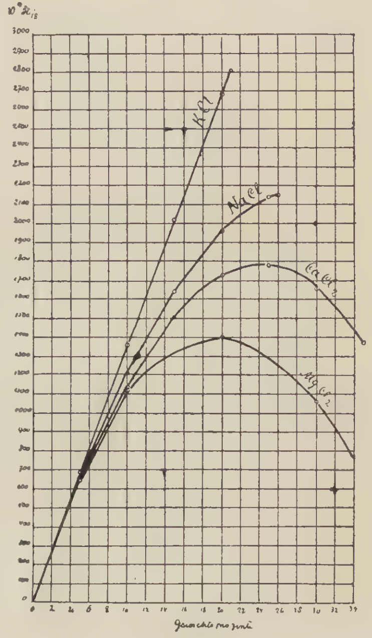
## Betriebskosten

pro 1 kg aktives Chlor einschliesslich Amortisation für Grenzpreise für Kraft und Salz von 1 und 5 Pfennig pro $Kw^h$ und kg.

| System | Typ | kg Salz pro 100 l | g akt. Chlor pro l | Betriebs-spannung | Kosten pro 1 kg aktives Chlor | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Bei $Kw^h$ 1 Pfg. | | Bei $Kw^h$ 5 Pfg. | |
| | | | | | Bei Salz 1 Pfg. | Bei Salz 5 Pfg. | Bei Salz 1 Pfg. | Bei Salz 5 Pfg. |
| Leclanché | Diaphragmen-verfahren | 2,5 | 47,5 | | 40,0 | 61,0 | 61,0 | 82,0 |
| Hermite | Rotierende Zinkkathoden | | | 6,0 | 24,0 | 34,0 | 72,0 | 82,0 |
| Corbin | Bipolar | 2.5 | | 10,0 | 31,0 | 51,0 | 88,0 | 108,0 |
| Vogelsang | Älterer Typ | 6,0 | 2,8 | 5,0 | 40,0 | 128,0 | 61,0 | 149,0 |
| Kellner | Bipolare Draht-Elektrolyser | 6,3 | 10,0 | 6,1 | 21,7 | 46,9 | 62,9 | 88,1 |
| | | 10,0 | 10,0 | 5,6 | 21,0 | 61,0 | 49,8 | 89,8 |
| | | 15,0 | 10,0 | 5,5 | 24,6 | 84,6 | 49,4 | 109,4 |
| | | 20,0 | 10,0 | 5,4 | 28,8 | 108,8 | 51,6 | 131,6 |
| Oettel bezw. Haas & Stahl | Älterer Typ Literaturangabe | 6,0 | 3,0 | 5,0 | 33,2 | 113,2 | 57,6 | 137,6 |
| | Dauerbetrieb | 6,0 | 2.7 | 5,0 | 46,1 | 142,5 | 84,5 | 180,9 |
| | Neuerer Typ | 17,0 | 10,5 | 4,2 | 24,6 | 89,4 | 45,0 | 109,8 |
| | | 17,0 | 14,3 | 4,2 | 21,9 | 69,5 | 45,9 | 93,5 |
| Schoop | Horizontale Anordnung | 10,0 | 12,4 | 5,5 | 16,5 | 40,5 | 38,5 | 62,5 |
| Kellner | Bipolare Boden-elektrode | 6,0 | 11,0 | 5,5 | 16,3 | 38,3 | 42,7 | 64,7 |
| | | 10,0 | 17.0 | 5,0 | 16,3 | 40,0 | 41,2 | 64,8 |
| Schuckert | Bipolarer Typ | | 16,0 | 5,5 | 21,5 | 61,5 | 47,5 | 87,5 |
| | dito | | 20,0 | 5,5 | 22,7 | 62,7 | 53,5 | 93,5 |
| Golzern-Kron | Schema A | | | | 18,5 | 36,5 | 48.5 | 66.5 |
| | Schema B | | | | 19,5 | 45,5 | 45,5 | 71,5 |
| | Schema C | | | | 20,5 | 54,5 | 42,5 | 76,5 |
| Oettel bezw. Haas & Stahl | Neuester Typ | 10,0 | 22,0 | | 18,6 | 39,4 | 49,8 | 70,6 |

Aus der vorstehenden Tabelle kann man entnehmen, wie weit man heute bei den modernsten Apparaten der Technik schon bezüglich der Betriebskosten heruntergekommen ist. Doch kann man andererseits auf Grund der im Laufe dieser Veröffentlichung gegebenen Zahlen behaupten, dass man noch einen ziemlich weiten Spielraum für die weitere ökonomische Ausgestaltung der in Rede stehenden Verfahren vor sich hat.

Mithin können wir unsere Ausführungen schliessen, da der Zweck dieser Veröffentlichung, die Bleichverfahren durch Elektrolyse vom technisch-konstruktiven Standpunkte eingehend zu besprechen, erreicht worden sein dürfte. Auf weitere Details rein ökonomischer Natur und solche Angaben, die lediglich für den anwendenden Industriellen in Frage kommen, wollen wir im angewandten Teile zurückkommen.


Fig. 266.

Es erübrigt dem Verfasser zum Schlusse die angenehme Pflicht, allen Fachkollegen und Industriellen, welche ihn in seinem Bestreben, der gestellten Aufgabe möglichst gerecht zu werden, durch Angaben, Pläne, Zeichnungen usw. unterstützten, sowie Herrn Dr. E. Abel-Wien für freundliche Unterstützung beim Durchsehen der Korrekturen bestens zu danken. Es sei noch die Bemerkung angeknüpft, dass sich der Leser nicht daran stossen möge, wenn die Kellnerschen Verfahren oft ausführlicher behandelt sind als solche anderer Erfinder. Es ist dies selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass der Verfasser seit Jahren auf diesem Gebiete infolge seiner Stellung gemeinsam mit Kellner arbeitet und also in dieser Richtung mehr bringen konnte als über andere Verfahren, bei welchen er auf die Literatur und den guten Willen der Patentbesitzer angewiesen war. Dass letztere bei Einholung von Auskünften in dem Verfasser oft mehr den Konkurrenten als den unparteiischen Fachkollegen sehen wollten, hat die Quelle der Auskünfte in einzelnen Fällen etwas spärlich fliessen lassen. Um so dankbarer ist daher der Verfasser jenen — bleiben wir bei der Bezeichnung — Konkurrenten, welche diese Zurückhaltung in nicht so strengem Maasse ausübten.

---

# E. Anhang.

Tabelle LXIII.

Leitvermögen der Chloride, welche bei der Herstellung von Bleichlösungen in Frage kommen.[1])

Die Tabelle bezieht sich auf eine Temperatur der Lösungen von 18° C.

$P$ = Gewichtsprozente des wasserfreien Elektrolyten in 100 Teilen der Lösung.

$\eta$ = Anzahl Gramm-Äquivalente in ccm der Lösung; bei der Rechnung nach Gramm-Äquivalenten und Liter ist also $m = 1000\ \eta$ die Konzentration oder $v = \frac{1}{m}$ die Verdünnung.

$S$ = Spezifisches Gewicht der Lösung bei 18° C. bezogen auf Wasser von 4° C.

$\varkappa_{18}$ = Leitvermögen in $\frac{1}{\Omega\ \text{cm}}$ bei 18° C.

Der Temperaturkoëffizient gibt in Bruchteilen von $\varkappa_{18}$ die Änderung von $\varkappa$ auf + 1° C. und zwar die mittlere Änderung zwischen 18° und 26°.

Interpolierte Werte sind eingeklammert.

| Elektrolyt | $P$ % | $1000\ \eta$ ($m$; $1/v$) g-Äqu. in l | $S_{t/4}$ $t = 18°$ C. | $10^4\ \varkappa_{18}$ | $\frac{1}{\varkappa_{18}} \left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | 5 | 0,691 | 1,0308 | 690 | 0,0201 |
| | 10 | 1,427 | 1,0638 | 1359 | 0,0188 |
| | 15 | 2,208 | 1,0978 | 2020 | 0,0179 |
| | 20 | 3,039 | 1,1335 | 2677 | 0,0168 |
| | 21 | 3,213 | 1,1408 | 2810 | 0,0166 |
| NaCl | 5 | 0,884 | 1 0345 | 672 | 0,0217 |
| | 10 | 1,830 | 1,0707 | 1211 | 0,0214 |
| | 15 | 2,843 | 1.1087 | 1642 | 0,0212 |
| | 20 | 3,924 | 1,1477 | 1957 | 0,0216 |
| | 25 | 5.085 | 1,1898 | 2135 | 0,0227 |
| | 26 | 5,325 | 1,1982 | 2151 | 0,0230 |
| | 26,4 | 5,421 | 1,2014 | 2156 | 0,0233 |
| $CaCl_2$ | 5 | 0,938 | 1,0409 | 643 | 0,0213 |
| | 10 | 1,957 | 1,0852 | 1141 | 0,0206 |
| | (15) | 3,059 | 1,1311 | 1505 | 0,0202 |
| | 20 | 4,253 | 1,1794 | 1728 | 0,0200 |
| | 25 | 5,545 | 1,2305 | 1781 | 0,0204 |
| | 30 | 6,945 | 1,2841 | 1658 | 0,0226 |
| | 35 | 8,468 | 1.3421 | 1366 | 0,0236 |
| $MgCl_2$ | 5 | 1,094 | 1,0416 | 683 | 0,0222 |
| | 10 | 2,281 | 1,0859 | 1128 | 0,0220 |
| | 20 | 4,942 | 1,1764 | 1402 | 0,0237 |
| | 30 | 8,052 | 1,2779 | 1061 | 0,0233 |
| | 34 | 9,434 | 1,3210 | 768 | 0,0318 |

In den Kurven der vorstehenden Fig. 266 ist das Leitvermögen der vier in Frage kommenden Chloride graphisch dargestellt.

1) Ausgezogen aus Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. Teubner, Leipzig.

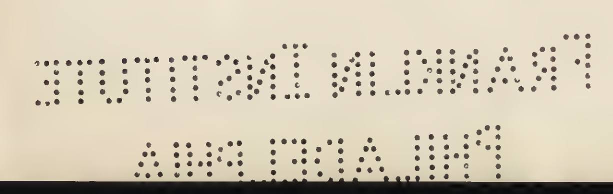


Tabelle LXIV.

Spezifische Gewichte der für die technische Darstellung von Hypochloriten in Frage kommenden Chloridlösungen.

| Elektrolyt | Nach | Temperatur | % | Spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| KCl | Gerlach[1]) | 15° C. | 1 | 1,00650 |
| | | | 2 | 1,01300 |
| | | | 3 | 1,01950 |
| | | | 4 | 1,02600 |
| | | | 5 | 1,03250 |
| | | | 6 | 1,03916 |
| | | | 7 | 1,04582 |
| | | | 8 | 1,05248 |
| | | | 9 | 1,05914 |
| | | | 10 | 1,06580 |
| | | | 11 | 1,07271 |
| | | | 12 | 1,07962 |
| | | | 13 | 1,08654 |
| | | | 14 | 1,09345 |
| | | | 15 | 1,10036 |
| | | | 16 | 1,10750 |
| | | | 17 | 1,11465 |
| | | | 18 | 1,12179 |
| | | | 19 | 1,12894 |
| | | | 20 | 1,13608 |
| | | | 21 | 1,14348 |
| | | | 22 | 1,15088 |
| | | | 23 | 1,15828 |
| | | | 24 | 1,16568 |
| NaCl | | 15° C. | 1 | 1,00725 |
| | | | 2 | 1,01450 |
| | | | 3 | 1,02174 |
| | | | 4 | 1,02899 |
| | | | 5 | 1,03624 |
| | | | 6 | 1,04366 |
| | | | 7 | 1,05108 |
| | | | 8 | 1,05851 |
| | | | 9 | 1,06593 |
| | | | 10 | 1,07335 |
| | | | 11 | 1,08097 |
| | | | 12 | 1,08859 |
| | | | 13 | 1,09622 |
| | | | 14 | 1,10384 |
| | | | 15 | 1,11146 |
| | | | 16 | 1,11938 |

1) Zschft. f. analyt. Chemie 8. S. 281.

| Elektrolyt | Nach | Temperatur | % | Spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| NaCl | | 15° C. | 17 | 1,12730 |
| | | | 18 | 1,13523 |
| | | | 19 | 1,14315 |
| | | | 20 | 1,15107 |
| | | | 21 | 1,15931 |
| | | | 22 | 1,16755 |
| | | | 23 | 1,17580 |
| | | | 24 | 1,18404 |
| | | | 25 | 1,19228 |
| | | | 26 | 1,20098 |
| $CaCl_2$ | Gerlach[1]) | 15° C. | 1 | 1,00852 |
| | | | 2 | 1,01704 |
| | | | 3 | 1,02555 |
| | | | 4 | 1,03407 |
| | | | 5 | 1,04259 |
| | | | 6 | 1,05146 |
| | | | 7 | 1,06033 |
| | | | 8 | 1,06921 |
| | | | 9 | 1,07808 |
| | | | 10 | 1,08695 |
| | | | 11 | 1,09628 |
| | | | 12 | 1,10561 |
| | | | 13 | 1,11494 |
| | | | 14 | 1,12427 |
| | | | 15 | 1,13360 |
| | | | 16 | 1,14332 |
| | | | 17 | 1,15305 |
| | | | 18 | 1,16277 |
| | | | 19 | 1,17250 |
| | | | 20 | 1,18222 |
| | | | 21 | 1,19251 |
| | | | 22 | 1,20279 |
| | | | 23 | 1,21308 |
| | | | 24 | 1,22336 |
| | | | 25 | 1,23365 |
| | | | 26 | 1,24450 |
| | | | 27 | 1,25535 |
| | | | 28 | 1,26619 |
| | | | 29 | 1,27704 |
| | | | 30 | 1,28789 |
| | | | 31 | 1,29917 |
| | | | 32 | 1,31045 |
| | | | 33 | 1,32174 |
| | | | 34 | 1,33302 |

1) Zschrft. f. analyt. Chem. **8**. S. 245; **27**. S. 271.

| Elektrolyt | Nach | Temperatur | % | Spez. Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| $CaCl_2$ | Gerlach | 15 ° C. | 35 | 1,34430 |
| | | | 36 | 1,35610 |
| | | | 37 | 1,36790 |
| | | | 38 | 1,37970 |
| | | | 39 | 1,39150 |
| | | | 40 | 1,40330 |
| $MgCl_2$ | Gerlach [1]) | 15 ° C. | 1 | 1,00844 |
| | | | 2 | 1,01689 |
| | | | 3 | 1,02533 |
| | | | 4 | 1,03378 |
| | | | 5 | 1,04222 |
| | | | 6 | 1,05096 |
| | | | 7 | 1,05970 |
| | | | 8 | 1,06844 |
| | | | 9 | 1,07718 |
| | | | 10 | 1,08592 |
| | | | 11 | 1,09495 |
| | | | 12 | 1,10398 |
| | | | 13 | 1,11300 |
| | | | 14 | 1,12203 |
| | | | 15 | 1,13106 |
| | | | 16 | 1,14045 |
| | | | 17 | 1,14984 |
| | | | 18 | 1,15922 |
| | | | 19 | 1,16861 |
| | | | 20 | 1,17800 |
| | | | 21 | 1,18787 |
| | | | 22 | 1,19775 |
| | | | 23 | 1,20762 |
| | | | 24 | 1,21750 |
| | | | 25 | 1,22737 |
| | | | 26 | 1,23777 |
| | | | 27 | 1,24817 |
| | | | 28 | 1,25857 |
| | | | 29 | 1,26897 |
| | | | 30 | 1,27937 |
| | | | 31 | 1,29029 |
| | | | 32 | 1,30121 |
| | | | 33 | 1,31213 |
| | | | 34 | 1,32305 |
| | | | 35 | 1,33397 |

1) Zschft. f. analyt. Chemie 8. S. 251.

# Namenverzeichnis.





